

ZUR THEORIE DER
NICHT - ADIABATISCHEN PROZESSE
BEI DER
MOLEKÜL - METALL WECHSELWIRKUNG

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt von
Nunzio Crisa'
aus Mailand

1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ZUR THEORIE DER
NICHT - ADIABATISCHEN PROZESSE
BEI DER
MOLEKÜL - METALL WECHSELWIRKUNG.

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt von
Nunzio Crisa`
aus Mailand
13.05.1988

Berichterstatter: 1. Dr. habil. G. Doyen

2. Prof. Dr. J. Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung: 29.7.1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1985 bis April 1988 am physikalisch – chemischen Institut der Ludwig – Maximilians – Universität unter Leitung von Dr. habil. G. Doyen angefertigt.

Den Herren Prof. Dr. G.Ertl und Prof. Dr. J.Voitländer bin ich für die freundliche Aufnahme in ihrem Institut und für finanzielle Unterstützung zu sehr großem Dank verpflichtet.

Inbesondere möchte ich mich

für die Aufgabestellung,
die wertvolle Schulung,
die immer sachliche und konstruktive Kritik,
die unermüdliche Unterstützung
und den notwendigen Hauch von Ironie

bei Herrn Dr. habil. G.Doyen sehr herzlich bedanken.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeiter des physikalisch – chemischen Instituts für die Hilfsbereitschaft, die mir jederzeit entgegengebracht wurde.

Herrn Dipl. – Phys. R. Hübner bin ich für die Hilfe in der Überwindung gewisser Schwierigkeiten, und die unzähligen Tassen Kaffee, die er mit mir geteilt hat, sehr dankbar.

Besondere Anerkennung haben auch (in alphabetischer Reihenfolge)

Herr J. Barth;
Frau Dr. D. Drakova;
Frau Dipl. – Chem. M.E. Grillo;
Herr Dipl. – Phys. B. Kirchner;
Herr Dipl. – Phys. E. Kopatzki;
Herr Dipl. – Phys. W. Reimer;
Frau U. Strüber;
Herr Dr. F. von Trentini.

verdient, da sie meine Anwesenheit fast immer mit Stoizismus und einem Lächeln geduldet haben.

ZUR THEORIE DER NICHT – ADIABATISCHEN PROZESSE BEI DER MOLEKÜL – METALL WECHSELWIRKUNG.

1. EINLEITUNG.....	3
2. GRUNDLAGEN.	
2.1 Der Streuprozess für ein Gasteilchen an Oberflächen.....	6
2.2 Adiabatische Potentialflächen.....	8
2.3 Dynamik auf adiabatischen Potentialflächen.....	14
2.4 Übergänge zwischen adiabatischen Potentialflächen.....	17
2.5 Fundamentale Probleme bei der theoretischen Behandlung der Molekül – Oberflächen Streuung.....	19
3. THEORIE DER NICHT – ADIABATISCHEN WECHSELWIRKUNG MIT EINER STATISCHEN METALLOBERFLÄCHE.	
3.1 Formale Streutheorie.....	22
3.2 Struktur des Hamiltonoperators.....	26
3.3 Das Streuproblem für die Metallelektronen.....	29
3.4 DWBA basierend auf Born – Oppenheimer – Wellenfunktionen.....	31
3.5 Der Übergangsoperator.....	34
3.6 Quantum Sudden Approximation.....	38
3.7 Kernwellenfunktionen.....	43
3.8 Übergangsraten und Verzweigungsquotienten.....	45
4. MODELLIERUNG DER ELEKTRONISCHEN WECHSELWIRKUNG UNTER VERNACHLÄSSIGUNG VON SPIN – UND KORRELATIONSEFFEKTEN.	
4.1 Das Anderson – Newns – Modell.....	48
4.2 T – Matrix Formulierung.....	50
4.3 K – Matrix Formulierung.....	58
4.4 Vibrationsrelaxation und Vibrationslebensdauern von adsorbierten Molekülen.....	61
4.5 Vibrationsrelaxation von streuenden Molekülen.....	68
4.6 Vibrationsanregung von streuenden Molekülen.....	72
4.7 Einfluß der adiabatischen Potentialkurven.....	87

5. MODELLIERUNG DER ELEKTRONISCHEN WECHSELWIRKUNG UNTER EINSCHLUSS VON SPIN - UND KORRELATIONSEFFEKTEN.	
5.1 Das elektronische Modell.....	95
5.2 Berechnung der CO/Cu(100) - Wechselwirkung.....	102
6. THEORIE DER NICHT - ADIABATISCHEN WECHSELWIRKUNG MIT EINER VIBRIERENDEN METALLOBERFLÄCHE.	
6.1 Einleitung.....	116
6.2 Partitionstechniken und Theorie der Deformationsresonanz.....	117
6.3 Parametrisierung.....	124
6.4 Ergebnisse.....	135
7. ZUSAMMENFASSUNG.....	147
8. ANHÄNGE.....	153
LITERATURVERZEICHNIS.....	162
STICHWORTVERZEICHNIS.....	166

1. EINLEITUNG.

Die Prozesse, die an Oberflächen stattfinden, spielen eine wesentliche Rolle in einem großen Bereich von wissenschaftlichen und technologischen Problemen, die vom Überschallflug bis zu Kristallwachstum, Dünnschichtepitaxie und Katalyse reichen.

Sowohl das experimentelle als auch das theoretische Verständnis dieser Phänomene ist bisher nicht so tiefgehend wie für Vorgänge im Volumen des Festkörpers, wo die volle Periodizität in allen drei Raumrichtungen existiert.

Während Chemiker hauptsächlich an der Variation der chemischen Eigenschaften des zu untersuchenden Systems interessiert sind, widmet sich der Physiker mehr der Charakterisierung des Systems selbst. Die Grenze zwischen beiden Sichtweisen ist jedoch ziemlich verschwommen.

Man kann die reine Oberfläche oder ihre Wechselwirkung mit der Gasphase untersuchen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Theorie des letzteren Problems. Insbesondere werden nicht-adiabatische Phänomene bei der Wechselwirkung von kleinen Molekülen mit Metalloberflächen betrachtet. Die Beschreibung dieser Wechselwirkung geschieht in einem voll quantenmechanischen Modell.

Im Kapitel 2 werden die grundsätzlichen Konzepte der theoretischen Beschreibung der Gas-Oberflächen Wechselwirkung zusammengefaßt und erläutert. Insbesondere wird unterschieden zwischen diabatischen und adiabatischen Beschreibungen der Wechselwirkungsprozesse und den verschiedenen Mechanismen für den Energieaustausch zwischen einfallendem Teilchen und der Oberfläche. Es wird sich erweisen, daß eine voll quantenmechanische Beschreibung der dynamischen Prozesse notwendig ist. Abschließend werden die Probleme angesprochen, die sich bei einer direkten Anwendung der gewöhnlichen Streutheorie auf die hier zu untersuchenden Prozesse ergeben.

Im Kapitel 3 wird die Theorie der nicht-adiabatischen Wechselwirkung mit einer starren Oberfläche entwickelt (d.h. Anregungen von Phononen im Substrat werden nicht betrachtet). Nachdem der allgemeine Modellhamiltonoperator vorgestellt worden ist, wird ein neuer Standpunkt zur Beschreibung des Streuprozesses entwickelt. Damit lassen sich die formalen Schwierigkeiten,

die in Abschnitt 2.5 beschrieben wurden, teilweise umgehen.

Anschließend werden die elektronischen Übergangsmatrixelemente allgemein dargestellt und es wird diskutiert, in welcher Weise sie mit den gemessenen Übergangswahrscheinlichkeiten bezüglich der Freiheitsgrade des Adsorbats zusammenhängen. Dies beinhaltet unter anderem die Beschreibung der Struktur der Vielteilchenwellenfunktionen, die in unserem Fall gemäß einem Born – Oppenheimer Ansatz erfolgt, und ihre Berechnung.

Im einfachsten Fall der elektronischen Wechselwirkung vernachlässigen wir Spin – und (was sich als wichtiger erweisen wird) Vielelektroneneffekte. Dennoch kann man daraus Einsichten in die dynamischen Prozesse an der Oberfläche gewinnen. Im Kapitel 4 wird ein solches Modell vorgestellt und die damit erhaltenen Ergebnisse werden diskutiert.

Nach einer Beschreibung des elektronischen Hamiltonoperators und der angenäherten Lösung der zugehörigen Schrödingergleichung werden Ausdrücke abgeleitet, die verschiedenen physikalischen Situationen entsprechen. Danach werden diese Resultate diskutiert, wobei sie mit experimentellen Ergebnissen und anderen theoretischen Vorgehensweisen verglichen werden.

Zuerst wird die vibratorische Abregung eines adsorbierten Molekül untersucht und ein Ausdruck für die vibratorische Lebensdauer des Moleküls abgeleitet.

Unter Verwendung von Wellenpaketen für die quantenmechanische Schwerpunktsbewegung wird die Translationsbewegung des Adteilchens in das Modell eingeführt. Auch in diesem Fall werden Vibrationsrelaxationswahrscheinlichkeiten berechnet.

Neue Experimente zur Temperaturabhängigkeit von Vibrationsanregungen an Metalloberflächen legen nahe, daß elektronische Austauschmechanismen hier eine wesentliche Rolle spielen. Wir untersuchen daher diesen Prozeß und erhalten zusätzlich Winkelverteilungen für die zurückgestreuten Moleküle, die sich nur aus Ab – bzw. Anregungen von Elektron – Loch Paaren im Metall ergeben.

Zuletzt wird der Einfluß der Kurvenform des adiabatischen Potentials analysiert, wobei gezeigt wird, daß quantenmechanische Effekte auch im Fall relativ schwerer Moleküle nicht vernachlässigbar sind. Dies wird die Ansicht, daß eine voll quantenmechanische Beschreibung der Streuprozesse an Oberflächen als unverzichtbar ist, bestätigen.

Im Kapitel 5 wird ein verfeinerter elektronischer Hamiltonoperator eingeführt, der sowohl Spin- als auch Vielelektroneneffekte beinhaltet. Neben einer allgemeinen Diskussion des Modells und dessen selbstkonsistenter Lösung werden Resultate für das System CO/Cu(100) präsentiert.

Analog zum Kapitel 4 werden, nun allerdings unter Berücksichtigung aller beteiligten Adorbitale, die Vibrationsanregungen der CO-Streckbewegung berechnet. Darüber hinaus werden die Abweichungen, die sich durch den verbesserten Ansatz ergeben analysiert.

Eine vollständige Theorie sollte jedoch ebenfalls die Reaktion des Substratgitters auf das Eindringen des Gasteilchen in den Oberflächenbereich (d.h. Phononeneffekte) beinhalten. Im Kapitel 6 wird eine solche Theorie entwickelt, wobei neben Partitionstechniken das Konzept der Deformationsresonanz benutzt wird.

In einer einfachen und anschaulichen Art wird zum ersten Mal die relative Bedeutung der beiden Energieaustauschmechanismen sowie ihre Wechselwirkung mit den Gasphasen-Freiheitsgraden für das bereits untersuchte System CO/Cu(100) berechnet und analysiert.

Eine Zusammenfassung der erhaltenen Resultate und eine kritische Analyse der gewonnenen Erkenntnissen wird abschließend gegeben.

2. GRUNDLAGEN.

2.1 DER STREUPROZESS FÜR EIN GASTEILCHEN AN OBERFLÄCHEN.

Die Entwicklungen auf dem Gebiet der atomaren und molekularen Streuung im Ultrahochvakuum (UHV), und der Erzeugung und Charakterisierung von definierten Oberflächen haben zu einem vertieften Verständnis der zu Grunde liegenden Prozesse bei der Streuung, Adsorption und Desorption geführt. Die neueren Arbeiten beschäftigen sich speziell mit der Streuung von sauberen und adsorbat - bedeckten Oberflächen. Typische Techniken sind Flugzeitmessungen, zur Bestimmung der Winkel - und Geschwindigkeitsverteilung, und Laser - induzierte Fluoreszenz (LIF), zur Bestimmung der Rotations - und Vibrationszustände [1 - 3].

Gleichzeitig zu den experimentellen Entwicklungen hat es auch intensive Bemühungen zur theoretischen und numerischen Behandlung von Oberflächenstreuung und dynamischen Prozessen gegeben [4].

Die verschiedenen vorkommenden elementaren Prozesse (Kanäle) in der Oberflächenstreuung sind in Abb. 1 schematisch dargestellt.

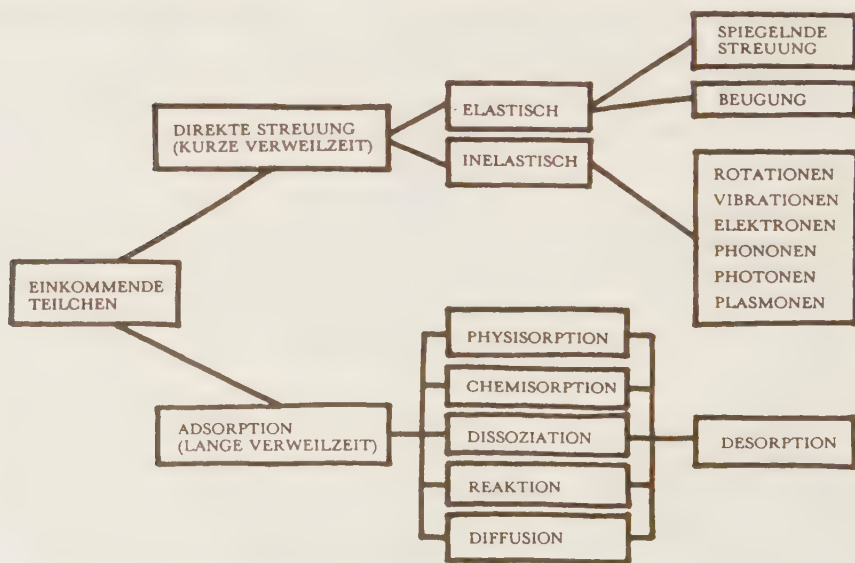


Abb. 1 - Schematische Darstellung der verschiedenen elementaren Prozesse, die während der Wechselwirkung von Gasphasen - Atomen und - Molekülen mit Oberflächen möglich sind.

Je nach der Zeitskala des ablaufenden Prozesses gibt es zwei Möglichkeiten, wie sich das Teilchen verhalten kann. Entweder wird es zurückgestreut oder es lagert sich für eine Weile an der Oberfläche an.

Bei der Streuung unterscheidet man (energetisch gesehen) elastisch und inelastisch. Bei der elastischen Streuung gibt es (i) spekulare Streuung, bei der die parallele Komponente des Impulses unverändert bleibt, und (ii) Streuung bei der diese sich ändert (z.B. durch Wechselwirkung mit einem periodischen Potential, Beugung).

Die niederenergetische Anregungen der Oberfläche bilden ein Kontinuum, das mit dem einfallenden Teilchen wechselwirken kann; daraus ergibt sich inelastische Streuung. Hier unterscheidet man: (iii) Energieaustausch mit inneren Freiheitsgraden des Moleküls (Rotationen, Vibrationen); (iv) Energieaustausch mit der Oberfläche, z.B. durch Wechselwirkung mit Gitterschwingungen (Phononen), elektronische Anregungen (Elektron - Loch Paaren), kollektive Ladungsschwingungen (Plasmonen) und Lichtquanten (Photonen).

Ein Teilchen das für eine gewisse Zeit an der Oberfläche verweilt, hat verschiedene Möglichkeiten. Es kann: (v) chemisorbiert oder physisorbiert werden, entweder als Molekül oder als Atom; (vi) mit anderen auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen chemisch reagieren, oder, in speziellen Fällen, rekombinieren; (vii) geordnete Oberflächenstrukturen bilden; (viii) auf der Oberfläche entlang diffundieren, oder ins Volumen abwandern. Nach einer gewissen Zeit (abhängig vom Prozess und der Oberflächentemperatur) wird das Teilchen wieder desorbieren.

Adsorption und Desorption sind die grundlegenden Schritte der chemischen Wechselwirkung. Ein genaues Verständnis dieser Teilschritte ist ein 'Muß' für jeden Versuch, die heterogene Katalyse zu verstehen. Dies ist der Grund für den großen experimentellen Aufwand mit dem man diese Prozesse untersucht [5].

Wir beschäftigen uns vorwiegend mit der Streuung von Teilchen mit thermischen Energien, betrachten aber auch Energien bis zu 3 eV (oder Temperaturen bis zu 35000 K). Im unterem Teil dieses Bereich (20 - 50 meV) und für leichte Teilchen, wie z.B. Helium oder Wasserstoff, hält man quantenmechanischen Effekte für sehr wichtig. Im oberen Teil und für schwerere Teilchen wird angenommen, mit einer klassischen Beschreibung gut zu recht zu kommen, obwohl auch hier wichtige quantenmechanischen Effekte (z.B. der 'Regenbogeneffekt') zu erkennen sind [2].

Eine allgemeine Beschreibung der Streuprozesse an Oberflächen beinhaltet folgende Hauptschritte:

- A.) Die Berechnung von adiabatischen Potentialenergieflächen.
- B.) Die Untersuchung der Dynamik auf diesen Hyperflächen.
- C.) Die Berücksichtigung von nicht - adiabatischen Übergängen zwischen verschiedenen Potentialflächen.

2.2 ADIABATISCHE POTENTIALFLÄCHEN.

Zweck einer Theorie der Streuprozesse ist es, die zu beobachteten Phänomene zu verstehen und zu fundamentalen Begriffen in Beziehung zu setzen. Der grundsätzlichsste Ansatz wäre, die Schrödingergleichung (SG) für alle Kerne und Elektronen, die das betrachtete System bilden, aufzustellen. Diese Gleichung ist der Anfangspunkt für eine streng theoretische Behandlung; andererseits ist sie eine nicht besonders geeignete Basis für eine Debatte über Streuprozesse. Dies liegt darin, daß bei solchen Prozessen Interesse an den Wechselwirkungen zwischen Atomen, Molekülen und der Oberfläche selbst besteht, und nicht an denen zwischen den Kernen und Elektronen, die die Atome bilden.

Einen besseren Zugang gibt der Begriff der Potentialenergiefunktion der Kerne. Er ist aus der SG ableitbar und stellt die Wechselwirkungen auf atomarer und molekularer Ebene dar. Der Preis für die anschaulichere Potentialfunktion ist der Verlust an Strenge der Ableitung. Die Anfangs- und Endzustände des Systems können nun in vielen verschiedenen elektronischen Darstellungen beschrieben werden, ebenso wie die Wechselwirkung durch verschiedene Potentiale. Es ist also möglich, daß der Streuprozess selbst einen Übergang von einem Potential zu einem anderen induziert. Wenn man versucht, die Eigenschaften einer Potentialenergiefunktion mit denen der Streuphänomene zu verbinden, stößt man auf das Problem der anschaulichen Darstellung.

Sehr direkt und anschaulich sind graphische Darstellungen der Potentialfunktionen, wobei diese als Hyperflächen (deren Dimension mit der Anzahl von Freiheitsgraden des Systems zusammenhängt) in verschiedenen Richtungen, oder als zweidimensionale Schnitte durch die Hyperflächen, zu betrachten sind.

Wir haben also ein zusammengesetztes System von n Elektronen (mit Ortsvektor $\underline{r} = (\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n)$) und N Kernen (mit Ortsvektor $\underline{R} = (\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_N)$). Der Hamiltonoperator, der die Bewegung jeder Komponente steuert, ist

$$H = T_K + H_E \quad (2.2.1)$$

mit T_K als Operator der kinetischen Energie der Kerne

$$T_K = \sum_{\alpha} (-1/2M_{\alpha}) \nabla_{\alpha}^2 \quad \alpha = 1, \dots, N \quad (2.2.2)$$

und

$$H_E = T_E + V(\underline{r}, \underline{R}) \quad (2.2.3)$$

T_E ist der Operator der kinetischen Energie der Elektronen (Elektronenmasse: m) und $V(\underline{r}, \underline{R})$ stellt die Wechselwirkung zwischen den elementaren Komponenten des Systems dar. Zweck der Aufspaltung (2.2.1) ist die Trennung von T_K , deren elektronischen Matrixelemente (auf Grund des Verhältnis m/M_{α}) als sehr gering angenommen werden, vom Rest von H .

Wir werden nun den großen Unterschied zwischen m und M benutzen, um die SG behandelbar zu machen. Wir wählen uns einige Basissätze von elektronischen Wellenfunktionen $\varphi_{\lambda}(\underline{r}, \underline{R})$ aus, die parametrisch von der Kernkoordinate $\underline{R}$ abhängen. Man nimmt an, daß für jedes $\underline{R}$ die φ_{λ} orthonormal und vollständig seien. Außerdem sollten sie sich kontinuierlich mit $\underline{R}$ ändern. Sonst sind sie, für den Moment, nicht spezifiziert.

Die Gesamtwellenfunktion Ψ kann bezüglich der elektronischen Wellenfunktionen φ_{λ} entwickelt werden:

$$\Psi(\underline{r}, \underline{R}) = \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}(\underline{r}, \underline{R}) \chi_{\lambda}(\underline{R}) \quad (2.2.4)$$

d.h. die Kernwellenfunktion $\chi_{\lambda}(\underline{R})$ beschreibt die Bewegung der Kerne auf der Potentialenergiefläche (PEF), die mit der elektronischen Konfiguration λ zusammenhängt.

Die Schrödingergleichung ist

$$[H - E] \Psi(\underline{r}, \underline{R}) = 0 \quad (2.2.5)$$

Einsetzen von (2.2.4) in Gl.(2.2.5) führt zu dem unendlichen Satz von gekoppelten Gleichungen für die $\chi_\lambda(\underline{R})$:

$$[T_K + C_{\lambda\lambda} + U_{\lambda\lambda} - E] \chi_\lambda = - \sum_{\mu \neq \lambda} [C_{\lambda\mu} + U_{\lambda\mu}] \chi_\mu \quad (2.2.6)$$

mit

$$U_{\lambda\mu} = \langle \varphi_\lambda | H_E | \varphi_\mu \rangle \quad (2.2.7)$$

$$C_{\lambda\mu} = A_{\lambda\mu} + B_{\lambda\mu} \quad (2.2.8)$$

$$A_{\lambda\mu} = - \sum_\alpha (1/M_\alpha) d_{\lambda\mu}^{(\alpha)} \nabla_\alpha \quad (2.2.9)$$

$$B_{\lambda\mu} = - \sum_\alpha (1/2M_\alpha) D_{\lambda\mu}^{(\alpha)} \quad (2.2.10)$$

$$d_{\lambda\mu}^{(\alpha)} = \langle \varphi_\lambda | \nabla_\alpha \varphi_\mu \rangle \quad (2.2.11)$$

$$D_{\lambda\mu}^{(\alpha)} = \langle \varphi_\lambda | \nabla_\alpha^2 \varphi_\mu \rangle \quad (2.2.12)$$

Die $U_{\lambda\lambda}(\underline{R})$ sind die effektive PEF, die die Kernbewegung steuern (die $C_{\lambda\lambda}$ sind nicht-adiabatische Korrekturen zur PEF und normalerweise vernachlässigbar [6]). $C_{\lambda\mu}$ und $U_{\lambda\mu}$ verursachen Übergänge zwischen verschiedenen PEF, die $d_{\lambda\mu}^{(\alpha)}$, $D_{\lambda\mu}^{(\alpha)}$ werden 'nicht-adiabatische Wechselwirkungen' genannt.

Wir haben insofern eine formal exakte Aufspaltung der Elektronen- und der Kernbewegung. Die Behandlung des elektronischen Teil betrachtet die Auswahl von $\{\varphi_\lambda\}$ und die Berechnung der PEF und der Nichtdiagonal-Elemente.

Als Folge des großen Unterschiedes zwischen Elektronen- und Kernmasse, ist es so gut wie immer möglich, einige Sätze aus $\{\varphi_\lambda\}$ auszuwählen, so daß das unendliche System (2.2.6) von einer oder ganz wenigen Gleichungen sehr gut approximiert wird.

Auf jedem Fall gilt $m/M \lesssim 5 \cdot 10^{-4}$. Das bedeutet, daß sich für kleine Kerngeschwindigkeiten die Elektronen relativ schnell bewegen und für jedes $\underline{R}$ ihre Konfiguration wiederherstellen können (d.h. die Kerne können als fest betrachtet werden). Anders ausgedrückt, die Wirkung von T_K auf die elektronischen $\varphi_\lambda(\underline{r}, \underline{R})$ ist vernachlässigbar.

Das ist die 'Born - Oppenheimer Näherung' [8], die lautet:

$$\frac{d^{(\alpha)}}{d\lambda\mu} \approx 0; \quad D_{\lambda\mu}^{(\alpha)} \approx 0 \quad \forall \lambda, \mu, \alpha \quad (2.2.13)$$

Gl.(2.2.6) wird dann

$$[T_K + U_{\lambda\lambda} - E] \chi_{\lambda} = - \sum_{\mu \neq \lambda} U_{\lambda\mu} \chi_{\mu} \quad (2.2.14)$$

Die Näherung (2.2.13) ist, in dem Energiebereich, den wir untersuchen werden, ziemlich gut gerechtfertigt [7]. Nicht - adiabatische Einflüsse können als kleine Störungen behandelt werden.

Wir müssen noch, um die PEF berechnen zu können, den elektronischen Wellenfunktionen eine Form geben.

Die Brauchbarste ist durch die (stationäre) adiabatischen Darstellung gegeben, bei der als $\{\varphi_{\lambda}\}$ die Eigenfunktionen des Operators H_E benutzt werden:

$$[H_E - \epsilon_{\lambda}] \varphi_{\lambda} = 0 \quad \forall \lambda \quad (2.2.15)$$

Die PEF, die in der λ - ten elektronischen Konfiguration die Kernbewegung steuert, ist dann

$$U_{\lambda\lambda}(R) = \epsilon_{\lambda}(R) \quad (2.2.16)$$

und aus Gl. (2.2.14) wird nun:

$$[T_K + \epsilon_{\lambda}(R) - E] \chi_{\lambda}(R) = 0 \quad (2.2.17)$$

Die wesentliche Eigenschaft von Gl.(2.2.17) ist, daß in dieser Näherung die χ_{λ} total ungekoppelt sind; d.h. die Konfigurationen (oder Zustände) λ sind beständig. Die stationäre adiabatische Darstellung ist deswegen besonders geeignet für die Bestimmung von elektronischen Grundzuständen oder tiefliegenden Zuständen. Die $\epsilon_{\lambda}(R)$ wären in der Tat die exakte PEF, die es für die Atome im Grenzfall $T_K \rightarrow 0$ oder $m/M \rightarrow 0$ gäbe. Typische PEF sind in Abb. 2 zu sehen.

Der erste Ansatz in Richtung auf eine Lösung des Problems ist deshalb die Diagonalisierung von H_E in adiabatischer Darstellung. Befriedigende Ergebnisse sind leider nur für ganz wenige und einfache Fälle erhaltbar. Man

hat es mit verschiedenen Näherungsmethoden versucht. Eine Möglichkeit besteht darin, die Potentiale mit Hilfe von experimentellen Streudaten anzupassen [9], oder grundlegenden Theorien anzuwenden, wie z.B. 'Effective Medium Approximation' [10], Entwicklung nach Potenzen des Überlapps [11], Modellhamiltonoperator-Theorien [12] und S-Matrix Formalismus für 'Evanescant Waves'[13].

Stehen einmal die PEF zur Verfügung, ist es immer möglich, nicht-adiabatische Übergänge zu betrachten, d.h. man kann versuchen, die Gl.(2.2.6) zu lösen. Diese Aspekte werden in Abschnitt 2.4 ausführlicher behandelt.

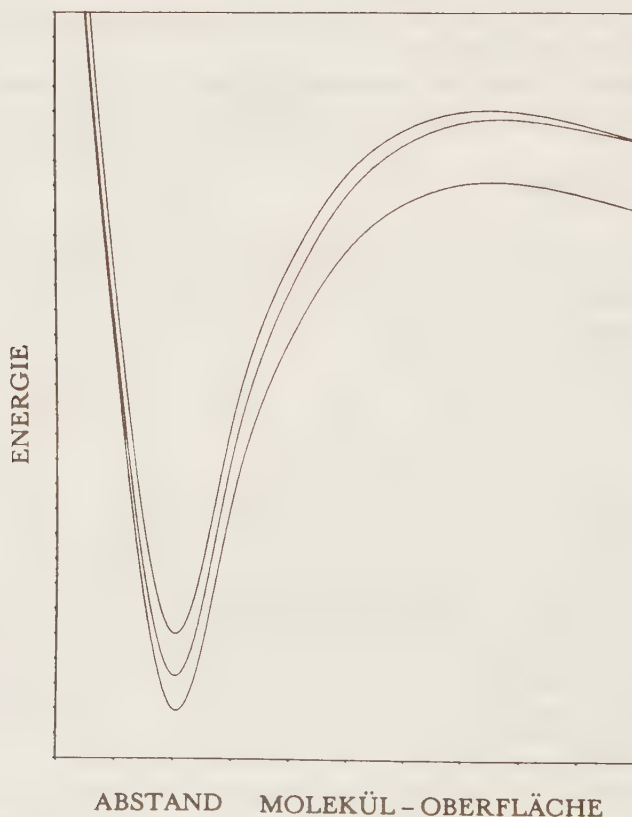


Abb. 2 - Adiabatische PEF, wie sie aus der Gl.(2.2.17) zu erhalten sind. Verschiedene Kurven gehören zu verschiedenen elektronischen Konfigurationen.

Es gibt aber auch Fälle, in denen die adiabatische Darstellung nicht mehr gültig ist, und zwar, wenn die Kerne sich entsprechend schnell bewegen. Hier kann es passieren, daß sich, auf Grund der Unfähigkeit der Elektronen sich schnell auf eine neue Konfiguration umzustellen, Übergänge zwischen PEF ergeben. Typische Beispiele dafür sind die Moleküle von Alkalihaliden, für die die Änderung von kovalenten zu ionischen Eigenschaften sehr plötzlich ist. Diese findet an einem bestimmten Abstand vor der Oberfläche statt [18]. Es ist in diesem Fall angebracht, für die elektronischen Basisfunktionen φ_λ die geeigneten – zur besonderen elektronischen Konfiguration korrespondierenden – Funktionen zu wählen, d.h. die ionischen und die kovalenten Zustände.

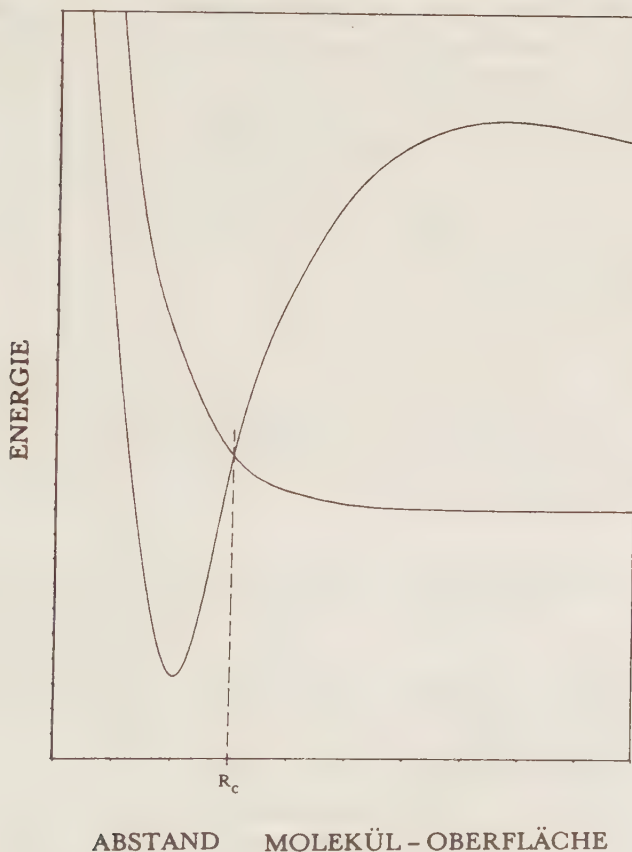


Abb. 3 - Diabatische PEF als Funktion des Molekül - Oberflächen Abstands. R_c kennzeichnet den Abstand bei dem der Übergang zwischen Anfang - und Endzustand stattfindet.

In solchen Situationen wird der Begriff 'diabatische Darstellung' benutzt, und die Anwendung der Born – Oppenheimer Näherung (2.2.13) ist hier zumindestens fraglich, obwohl es auch solche Beispiele in der Literatur gibt [15,17].

Es gibt keine einheitliche – und formal saubere – Definition dieser diabatischen Darstellung, sondern nur verschiedene (teilweise nebulöse) Prozeduren, die versuchen, PEF zu konstruieren. Meistens versucht man in Bezug auf einen Unterraum von elektronischen Wellenfunktionen die elektronische Energie zu minimieren. Das kann man mit Hilfe von Projektionsoperatoren [7] machen; man kann sich aber auch die gewünschten φ_λ (die keineswegs Eigenfunktionen von H_e sind) sorgfältig auswählen [16]. Eine gemeinsame Eigenschaft dieser Behandlungen ist, daß die $\{\varphi_\lambda\}$ so gebaut werden, daß die Terme $C_{\lambda\mu}$ in Gl.(2.2.6) so klein wie möglich sind [14]. Wie es auch immer gemacht wird, die PEF, die aus der diabatischen Darstellung zu erhalten sind, sehen ganz anders aus, als die adiabatischen (siehe Abb.3). Hauptunterschied ist hier die Möglichkeit, die die Kurven haben, sich bei einem bestimmten Abstand R_c , zu schneiden; im adiabatischen Fall ist dies nicht möglich [19]. R_c kennzeichnet genau den Punkt, bei dem der Übergang zwischen den zwei Konfigurationen stattfindet.

Diabatische Darstellungen hinterlassen dennoch manchmal den Eindruck einer quasi – 'ad – hoc' Behandlung, wo die Evolution bereits auf Grund nicht immer vertretbarer Annahmen festgelegt ist. Dies und die schon erwähnte Tatsache, daß für die Prozesse, die uns interessieren, die Born – Oppenheimer Näherung vernünftiger Ausgangspunkt ist, empfiehlt als angemessenere Methode eine Darstellung des Problems in einer adiabatischen Basis.

2.3 DYNAMIK AUF ADIABATISCHEN POTENTIALFLÄCHEN.

Unabhängig davon, welche Darstellung gewählt worden ist, muß man als nächsten Schritt das gekoppelte Gleichungssystem (2.2.6) lösen, d.h. die Dynamik auf der PEF muß untersucht werden.

Dies ist von verschiedenen Standpunkten aus möglich, nämlich klassisch, semiklassisch oder quantenmechanisch. Welcher der geeignete ist, hängt davon ab, welchen Charakter der zu untersuchende Prozess zeigt.

Die gegenseitige Verbindung zwischen den verschiedenen Methoden, die in diesem Abschnitt kurz zusammengefasst sind, ist in Abb.4 skizziert.

Die statistischen Beschreibungen wirken als Ausgangspunkt für zwei Zweige, die sich mit mehr Aufmerksamkeit den strukturellen und dynamischen Aspekten widmen.

Einerseits haben wir die sog. kinetische Theorien. Sie versuchen die Entwicklung des wechselwirkenden Gas/Oberflächen Systems zu verstehen, und das auf einer Zeitskala, die im Vergleich zu den typischen molekularen Wechselwirkungszeiten ($10^{-10} \div 10^{-15}$ s) groß ist. Beispiele dafür bieten die Kramers - Theorie [20], in der die Reaktion als Brownsche Bewegung betrachtet wird, und die 'Theorie des Übergangszustandes'. Das System wird als Punkt in einem Phasenraum dargestellt, wobei der Übergang über eine Aktivierungsbarriere studiert wird. Die sog. 'Informationstheorie' basiert dagegen auf der zeitlichen Entwicklung von stochastischen Operatoren und ist deshalb, in Prinzip, exakt.

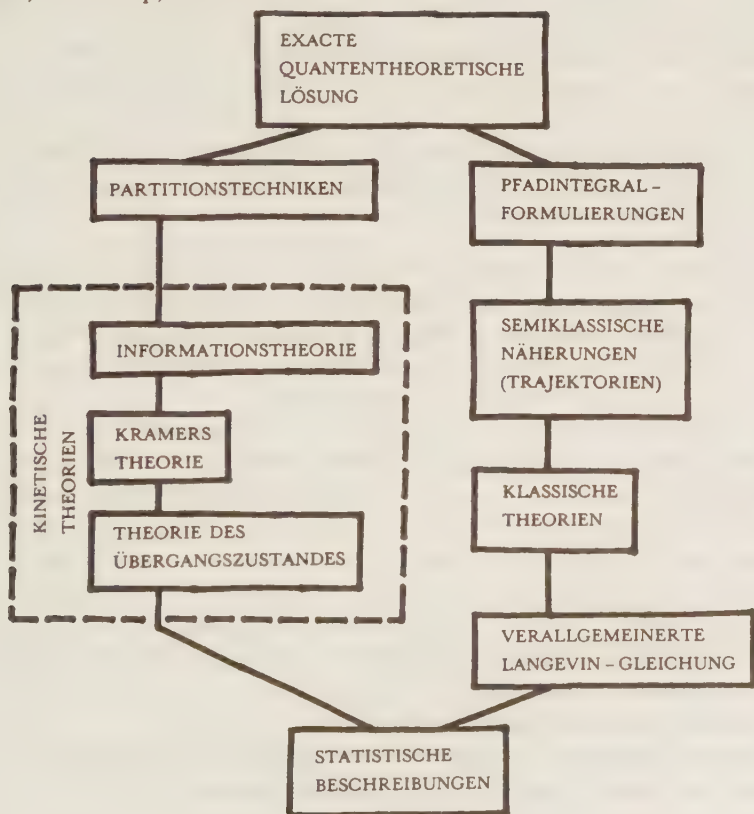


Abb. 4 - Gegenseitige Verbindung zwischen verschiedenen Methoden, die für die Lösung der Dynamik auf Potentialflächen, verfügbar sind.

Andererseits kann man mit den klassischen Theorien [21] anfangen. Sie setzen auf behandelbare Modelle (z.B. Zweiteilchenpotentiale mit dem stochastisch wirkenden thermischen Bad [22]). Für ein allgemeineres Potential und ein Vielteilchenproblem muß man die Newtonschen Bewegungsgleichungen auf einem Rechner lösen (Methode der Moleküldynamik [23]), häufig mit sehr viel Zeitaufwand.

Um solchen Problemen zu entgehen, kann man die Verallgemeinerte Langevin - Gleichung (VLG) benutzen [24]. Dabei geht es um eine kleine Anzahl von Substratatomen, die direkt mit dem Gasteilchen wechselwirken. Der Rest des Systems (thermisches Bad) ist in einem Reibungsterm und eine stochastische Kraft eingebaut, und wird zur Bewegungsgleichung addiert.

Als Vorteile für eine klassische Behandlung gelten: klare Übersicht über die Physik des Prozesses; elegante Einbeziehung (im Fall von VLG) des thermischen Bades und der Kontinuumseffekte; korrekte Beschreibung (eigentlich merkwürdig für klassische Theorien) des Haftkoeffizienten im Grenzfall von Substrattemperatur null und kinetische Energie null ($s \rightarrow 1$ für $E_{\text{kin}}, T_s \rightarrow 0$).

Die überwiegenden Nachteile sind: hohe Rechenkosten; quantenmechanische (QM) Effekte (wie z.B. Beugung, spiegelnde Streuung, Tunnelleffekte, usw.) können nur künstlich eingebaut werden.

Semiklassische Theorien stellen einen ersten Kompromiß in Richtung einer vollen QM - Beschreibung der Dynamik dar. In diesen Theorien wird das System in zwei Untersysteme geteilt; eine der beiden wird QM behandelt, das andere klassisch. Bevorzugt wird die klassische Behandlung der Gasatombewegung [25], gegenüber der des Substrats [26].

Sehr aktuell sind die sog. 'Trajektorien - Näherungen', bei denen die Adteilchen sich auf einer festgesetzten Bahn bewegen und als Quelle einer zeitabhängigen Störung $V(t)$ auf den Festkörper wirken. $V(t)$ bleibt jedoch selbst von der eventuellen Reaktion des angeregten Substrats verschont. Das bedeutet, daß während des Prozesses die Gesamtenergie nicht erhalten bleibt. Hauptgröße einer solchen Beschreibung ist $P(\epsilon, \epsilon')$, die Wahrscheinlichkeit, daß ein einkommendes Teilchen der translatorischen Energie ϵ , während seiner Bahn auf der Trajektorie, eine Energie ϵ' verliert. Wenn $\epsilon' > \epsilon$, hätte man einem Haftprozess; trotzdem, auch in diesem Fall, wird in dieser Näherung das Teilchen seine Bewegung fortsetzen.

Als Energieaustauschmechanismen werden sowohl Phononen [27] als auch elektronischen Anregungen [28,29] im Substrat erwogen.

Im Vergleich zu den klassischen Theorien hat man hier die Berücksichtigung von QM – Effekten. Ob solche Effekte sinnvoll berechnet werden, ist auf Grund der früheren Überlegungen zumindestens fraglich.

Eine Verbesserung (und im Prinzip eine exakte Formulierung des Problems) ist von den 'Pfadintegral – Formulierungen' der Wechselwirkung zwischen einem Teilchen und einem Bad von quantenmechanischen Oszillatoren zu erwarten [30,31].

Quantenmechanische Theorien [32] werden häufig als unhandlich, sowohl in der Erstellung des Problems, als auch in der Auslegung der Ergebnisse, betrachtet. Diese Kritiken sind manchmal nicht so ungerechtfertigt. Andererseits sind es QM – Theorien, die die einzige mikroskopisch exakte Behandlung des Problems garantieren. Deswegen wurde ihnen besondere Aufmerksamkeit gewidmet, und zwar wurden meistens typische QM – Effekte wie elastische Streuung [5], Tunneleffekt – korrelierte Phänomene [33] und nicht – adiabatische Effekte [4] untersucht.

Gemeinsamer Nenner aller QM – Beschreibungen ist, die (angesichts der experimentellen Evidenz – falsche) Vorhersage eines Haftkoeffizienten null im Grenzfall von Substrattemperatur null und kinetische Energie null ($s \rightarrow 0$ für $E_{\text{kin}}, T_s \rightarrow 0$). Eine mögliche Erklärung dieses Paradoxons (als 'Transmissionsproblem' bekannt) bietet Doyen [4], der einen Dimensionalitätseffekt als Ursache vorschlägt.

Es ist jedoch auf dem Gebiet noch Vieles zu tun, insbesondere im Bezug auf die formale Anwendung der Streutheorie für Oberflächenprozesse. Diese Schwierigkeiten werden in Abschnitt 2.5 in detaillierter Form diskutiert.

Schließlich sehen die Quantentheorien, die sich auf Partitionstechniken beziehen, vielversprechend aus, insbesondere was die gleichzeitige Behandlung von allen Freiheitsgraden des Systems betrifft. Wir werden sie im Kapitel 6. wieder treffen.

2.4 ÜBERGÄNGE ZWISCHEN ADIABATISCHEN POTENTIALFLÄCHEN.

Von hier ab, werden wir in der adiabatischen Darstellung arbeiten. Wie schon in Abschnitt 2.2 erklärt, bedeutet dies, daß die elektronischen Wellenfunktionen $\{\varphi_\lambda\}$ Eigenfunktionen des Operators H_E sind, und zwar für

jede elektronische Konfiguration λ . Daraus folgt für den Term Gl.(2.2.7)

$$U_{\lambda\mu} = \langle \varphi_\lambda | H_E | \varphi_\mu \rangle = 0 \quad \forall \lambda \neq \mu \quad (2.4.1)$$

und das Gleichungssystem (2.2.6) nimmt die folgende Form an

$$[T_K + C_{\lambda\lambda} + U_{\lambda\lambda} - E] \chi_\lambda = - \sum_{\mu \neq \lambda} C_{\lambda\mu} \chi_\mu \quad (2.4.2)$$

Der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Schritt beschäftigt sich mit den Mechanismen, die die Wechselwirkung steuern. Er versucht die Bewegung der Gasphasenteilchen und die elementaren Anregungen des Substrats miteinander zu koppeln (d.h. Gl.(2.4.2) zu lösen).

Wenn man als Substratanregung Gitterschwingungen (Phononen) betrachtet, wird die dabei entstehende Inelastizität normalerweise auf einer einzigen PEF behandelt.

Andererseits gibt es eine große Anzahl von wichtigen Streuprozessen (wie z.B. Austausch von elektronischer Energie, Ladungsübertrag, strahlungslose Übergänge oder spin-verbotene Reaktionen), die gleichzeitig mehrere adiabatische PEF ins Spiel setzen. Um solche Prozesse zu beschreiben, ist es nicht nur notwendig, alle beteiligten PEF zu berechnen, sondern man muß auch die Wechselwirkungen, die Übergänge zwischen verschiedenen PEF vermitteln, einbeziehen. Klarer ausgedrückt, muß man die 'nicht-adiabatischen Wechselwirkungen' (2.2.11) und (2.2.12) bzw. die $C_{\lambda\mu}$ bewerten.

Zweck dieser Arbeit ist die Beschreibung nicht-adiabatischer Prozesse bei der Molekül-Oberflächen Wechselwirkung. Wir wählen als Substrat ein Metall und in diesem Fall wird allgemein angenommen, daß der Beitrag der Phononen als Energieaustauschmechanismus in erster Näherung vernachlässigbar sei [34-38]. Ob das gerechtfertigt ist, wird im Folgenden untersucht werden.

Als ersten Schritt machen wir jedoch die Annahme, daß Erzeugung und Vernichtung von Elektron-Loch Paaren die einzige Substratanregung in unserem Prozess sei (d.h. wir betrachten die nicht-adiabatische Wechselwirkung mit einer statischen Metalloberfläche).

Eine Folge der Vernachlässigung von Phononen ist die drastische Reduzierung der Freiheitsgrade des Systems, also der Dimension unserer PEF.

Weiterhin erhalten wir ein anschaulicheres Bild des Prozesses. Da die Gesamtenergie erhalten bleiben soll, und mit jeder verschiedenen elektronischen Konfiguration ein Kernzustand χ_λ der Gasphase verbunden ist, sind die

vorkommenden Übergänge die, die auf Grund einer Elektron - Loch Paar Anregung stattfinden. Sie verbinden also zwei PEF und die Erhaltung der Energie ist durch die Kernzustände gesichert.

Die (bezüglich dieses Problems) am meisten angewendeten Lösungsmethoden sind die schon diskutierten Trajektorien - Näherungen [15,21,29].

Die QM - Lösung der Gl.(2.4.2) ist alles andere als einfach, hauptsächlich weil:

- i) der Index λ quasikontinuierlich ist,
- ii) die Berechnung der $C_{\lambda\mu}$ die Lösung des elektronischen Chemisorptionsproblems (2.2.15) für jedes $\underline{R}$ verlangt.

Punkt i) kann eliminiert werden, indem man die Wellenfunktionen $\chi_\lambda(\underline{R})$ über eine endliche Länge L normiert, so daß die Anzahl der Lösungsfunktionen in einem bestimmten Energiebereich endlich wird.

Punkt ii) kann aus verschiedenen Richtungen angegangen werden. Brivio und Grimley [38] versuchen eine direkte Berechnung der $C_{\lambda\mu}$; wir werden, um eine Lösung des Problem zu erreichen, einen Modellhamiltonoperator und den Formalismus der Streutheorie benutzen.

2.5 FUNDAMENTALE PROBLEME BEI DER THEORETISCHEN BEHANDLUNG DER MOLEKÜL - OBERFLÄCHEN STREUUNG.

Wie schon früher mehrmals gesagt wurde, gibt es Probleme bei der Anwendung der Streutheorie im Fall einer Wechselwirkung zwischen einem Teilchen und einer Oberfläche. Diese Schwierigkeiten hängen in Grunde genommen mit der Definition und der Behandlung des Haftprozesses zusammen.

In klassischen Theorien ist es problematisch zu entscheiden, für welche Zeit, oder ab welchem Energieverlust, die Gasteilchen als gehaftet betrachtet werden soll.

Die Hindernisse sind, in der Quantenstreutheorie, anderer Natur. In diesem Fall muß man sich mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung konfrontieren [40]:

$$i \frac{d}{dt} |\psi_t\rangle = H |\psi_t\rangle \quad (2.5.1)$$

deren allgemeine Lösung die Form annimmt:

$$|\psi_t\rangle = U(t)|\psi\rangle = e^{-iHt}|\psi\rangle \quad (2.5.2)$$

wobei $U(t)$ als Entwicklungsoperator bezeichnet wird und $|\psi\rangle$ ein Vektor des zugehörigen Hilbertraums H .

Der Hamiltonoperator ist

$$H = H_0 + V \quad (2.5.3)$$

wobei H_0 der Hamiltonoperator des freien Teilchen ist, und V das lokale Potential, das die Streuung verursacht.

Der Zustandsvektor $|\psi_t\rangle$ beschreibt die zeitliche Entwicklung eines Streuprozesses und es wird in Standard-Streutheorie angenommen, daß sehr weit in der Vergangenheit $|\psi_t\rangle$ sich wie ein freies Wellenpaket benimmt, d.h.

$$U(t)|\psi\rangle \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} U_0(t)|\psi_{in}\rangle \quad (2.5.4)$$

mit $U_0(t) = \exp(-iH_0 t)$ als 'freier' - Entwicklungsoperator.

Eine ähnliche Lage wird nach der Streuung erwartet, und zwar nimmt man an, daß

$$U(t)|\psi\rangle \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} U_0(t)|\psi_{out}\rangle \quad (2.5.5)$$

gültig sei. $|\psi\rangle, |\psi_{in}\rangle, |\psi_{out}\rangle \in H$ ($|\psi_{in}\rangle$ und $|\psi_{out}\rangle$ werden 'asymptotische Zustände' oder 'Asymptoten' von $|\psi_t\rangle$ genannt). Das gilt für eine große Klasse von Potentialen, die fast alle Potentiale von praktischem Interesse beinhalten [40].

Wir haben also gesehen daß jeder $|\psi_{in}\rangle$ (oder $|\psi_{out}\rangle$) Vektor von H die einkommenden (oder ausgehenden) Asymptoten eines Zustandvektors $|\psi_t\rangle$ kennzeichnen. Jetzt muß die entgegengesetzte Frage beantwortet werden: stellt jedes $|\psi\rangle \in H$ einen Zustandvektor $|\psi_t\rangle$ dar, der einkommende bzw. ausgehende Asymptoten hat? Die Antwort ist im allgemein: nein, weil der Hamiltonoperator H möglicherweise gebundene Zustände hat, die eine stationäre Lage beschreiben, bei der das Teilchen um die Potentialquelle lokalisiert bleibt, und sich deswegen nie wie ein freies Wellenpaket verhalten wird. Diese Frage kann rigoros gestellt werden, und man kann beweisen [40], daß der Satz aller Zustände mit Asymptoten (die

sog. 'Streuzustände') zusammen mit dem Satz aller gebundenen Zustände, den gesamten Hilbertraum H aufspannen.

Anders ausgedrückt, für ein Gas – Oberflächen Streuprozess fordern die Bedingungen (2.5.4) und (2.5.5), daß im Grenzfall $t \rightarrow \pm\infty$, $V(x)$ keine Rolle spielt. Die Bedingung (2.5.4) kann, in normalen Sinn, als allgemein erfüllt betrachtet werden, während (2.5.5) nur für ein zurückgestreutes Teilchen gerechtfertigt ist. Das liegt daran, daß für ein gehaftetes Teilchen die Wechselwirkung mit der Oberfläche nicht irgendwann ausgeschaltet werden darf, sondern immer dabei ist. Die Vernachlässigung solchen Betrachtungen führt zu unzuverlässigen Ergebnisse [38].

Ein Ausweg ist zu finden, indem die $|\psi_{\text{out}}\rangle$ nicht in Rahmen einem Streuformalismus berechnet, wie z.B. in [39], wo ein sog. 'Gettering' – Prozess analysiert ist. Eine andere Möglichkeit bietet die Formulierung des Streuproblems von einem anderen Standpunkt aus, wie in Abschnitt 3.3 erläutert wird.

3. THEORIE DER NICHT - ADIABATISCHEN WECHSELWIRKUNG MIT EINER STATISCHEN METALLOBERFLÄCHE.

3.1 FORMALE STREUTHEORIE.

Dieses Kapitel ist der formalen Behandlung der nicht - adiabatischen Wechselwirkung mit einer (statischen) Metalloberfläche gewidmet. Wie schon erwähnt, wird der Streuformalismus angewendet, und dafür sind zuerst einige Definitionen der meistbenutzen Größen notwendig.

Wir haben in Abschnitt 2.5 gesehen, daß ein Streuprozess durch die asymptotischen Zustände $|\psi_{IN}\rangle$ und $|\psi_{OUT}\rangle$ charakterisiert wird, weil diese in der Tat die experimentell präparierbaren Zustände sind. In diesem Abschnitt werden Begriffe eingeführt, die die Lösung des Streuproblems ermöglichen. Eine breitere und vollständigere Behandlung dieses Thema ist in vielen Lehrbüchern über Streutheorie zu finden (siehe z.B. [40,41]).

Hauptansatz einer Theorie der Streuung ist die Gliederung (2.5.3) des Gesamthamiltonoperators H :

$$H = H_0 + V \quad (3.1.1)$$

In unserem Fall stellt das Streupotential V die Gas - Oberflächen Wechselwirkung dar, und H_0 ist der Hamiltonoperator des ungestörten Systems.

Die eindeutige Verbindung zwischen dem Streuzustand $|\psi\rangle$ und den asymptotischen Zuständen ist mittels der Mölleroperatoren $\Omega_{\pm}$ gesichert

$$|\psi\rangle = \Omega_+ |\psi_{IN}\rangle = \Omega_- |\psi_{OUT}\rangle \quad (3.1.2)$$

Die Isometrie des $\Omega_{\pm}$ vermittelt

$$|\psi_{OUT}\rangle = \Omega_-^\dagger |\psi\rangle = \Omega_-^\dagger \Omega_+ |\psi_{IN}\rangle \quad (3.1.3)$$

Wenn nun der STREUOPERATOR S als

$$S = \Omega_-^\dagger \Omega_+ \quad (3.1.4)$$

definiert wird, nimmt die Gl.(3.1.3) die Form an

$$|\psi_{\text{out}}\rangle = S |\psi_{\text{in}}\rangle \quad (3.1.5)$$

S beinhaltet alle Informationen von experimentellem Interesse und das Streuproblem kann als gelöst betrachtet werden, wenn man in der Lage ist S zu berechnen.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten ergeben sich als Projektion von $|\psi_{\text{out}}\rangle$ auf die im Experiment gemessenen Endzustände $\{|f\rangle\}$:

$$P(f \leftarrow \text{in}) = |\langle f | \psi_{\text{out}} \rangle|^2 = |\langle f | S | \psi_{\text{in}} \rangle|^2 \quad (3.1.6)$$

Von hier ab wird im Rahmen der sog. ZEITUNABHÄNGIGEN STREUTHEORIE gearbeitet, in der man stationäre Zustände benutzt, für die

$$|p_{\pm}\rangle := \Omega_{\pm} |p\rangle \quad (3.1.7)$$

und

$$H |p_{\pm}\rangle = E_p |p_{\pm}\rangle \quad (3.1.8)$$

gilt. $|p\rangle$ hat hier die Rolle der früheren $|\psi_{\text{in}}\rangle$, $|\psi_{\text{out}}\rangle$ - Zustände und erfüllt die ungestörte Schrödingergleichung:

$$H_0 |p\rangle = E_p |p\rangle \quad (3.1.9)$$

Man sieht, daß die $|p_{\pm}\rangle$ und $|p\rangle$ stationäre Zustände bezüglich der zeitlichen Entwicklungsoperatoren $U(t)$ bzw. $U_0(t)$ (siehe Abschnitt 2.5) sind. In der zeitunabhängigen Darstellung schreibt man üblicherweise $|i\rangle$ statt $|\psi_{\text{in}}\rangle$. Man erhält dann:

$$P_{fi} := |\langle f | i \rangle|^2 = |\langle f | S | i \rangle|^2 \quad (3.1.10)$$

wobei

$$\langle f | S | i \rangle = \langle f | i \rangle - 2\pi i \langle f | T(E^{\pm}) | i \rangle \delta(E_f - E_i) \quad (3.1.11)$$

ist, d.h. der Streuoperator S hängt von einem anderen Operator, nämlich den

ÜBERGANGSOPERATOR T (wir werden häufig die Begriffe T -Matrix oder S -Matrix benutzen; das ist gerechtfertigt, da ein Homomorphismus zwischen den $(n \times n)$ Matrizen und den linearen Operatoren in einem n -dimensionalen linearen Raum existiert).

Die T -Matrix ist ihrerseits durch den Ausdruck

$$T(E^\pm) = V + V G(E^\pm) V \quad (3.1.12)$$

zu erhalten. V ist die Störungsmatrix von Gl.(3.1.1) und $G(E^\pm)$ der so definierte GREENSOPERATOR:

$$G(E^\pm) = \lim_{\eta \rightarrow 0} (E^\pm \pm i\eta - H)^{-1} := (E^\pm - H)^{-1} \quad (3.1.13)$$

(der Grenzprozess zeigt, daß sog. 'Streu - Randbedingungen' zu beachten sind; das wird hier immer der Fall sein, d.h. die Bezeichnungen $E^\pm$, die einen solchen Prozess verkörpern, werden in Zukunft durch E ersetzt bzw. völlig vernachlässigt).

Der gestörte Greensoperator ist zu dem ungestörten

$$G^0(E^\pm) := (E^\pm - H_0)^{-1} \quad (3.1.14)$$

mittels einer Dysongleichung in Beziehung gesetzt

$$G(E) = G^0(E) + G^0(E) V G(E) \quad (3.1.15a)$$

$$G(E) = G^0(E) + G(E) V G^0(E) \quad (3.1.15b)$$

Die Kenntnis des Greensoperators bringt uns also (wie erwartet) zur Lösung des Problems. Das ist zu sehen, in dem man die Gl.(3.1.7) als

$$|p^\pm\rangle = [1 + G(E)V] |p\rangle \quad (3.1.16)$$

schreibt. Die LIPPMANN - SCHWINGER GLEICHUNG (3.1.16) ist sehr nützlich, da aus ihr folgt, daß $T(E)|p\rangle = V|p^\pm\rangle$ und schließlich ist

$$\begin{aligned} T_{fi} &:= \langle f | T | i \rangle \\ &= \langle f | V | i \rangle = \langle f - V | i \rangle \end{aligned} \quad (3.1.17)$$

Anwendung der Dysongleichung führt auf folgende Integralgleichungen:

$$T(E) = V + V G^0(E) T(E) \quad (3.1.18)$$

$$|p_{\pm}\rangle = |p\rangle + G^0(E) V |p_{\pm}\rangle \quad (3.1.19)$$

Gl.(3.1.19) wird ebenfalls als Lippmann - Schwinger Gleichung bezeichnet.

Aus allem was hier gesagt wurde, ist zu sehen, wie zwei äquivalente Formulierungen des Problems möglich sind: die eine benutzt die Streuzustände, die andere basiert auf der Anwendung des Übergangsoperators T.

Eine dritte Möglichkeit ist mit Hilfe der sog. 'Caleytransformation' zu erhalten. Diese Transformation drückt jeden unitären Operator mit Hilfe eines damit verbundenen hermiteschen Operator aus. Der unitäre Operator S und seine Caleytransformierte M hängen über die folgende Beziehung zusammen:

$$M = i(1-S)(1+S)^{-1} \quad (3.1.20)$$

Daraus folgt

$$S = (1+iM)(1-iM)^{-1} \quad (3.1.21)$$

Die letzten zwei Gleichungen sagen uns, daß, falls S unitär ist, M hermitisch ist und umgekehrt. Das ist sehr wichtig, weil es viel einfacher zu verifizieren ist, ob ein Operator hermitisch ist, als seine Unitarität zu prüfen.

Da S die Energie erhält, muß dasselbe für M gelten. Man kann also schreiben

$$\langle f | M | i \rangle = -\pi \langle f | K | i \rangle \delta(\epsilon_f - \epsilon_i) \quad (3.1.22)$$

wobei K als K - MATRIX, REAKTIONSMATRIX oder Heitlermatrix bekannt ist. Wichtig ist, daß diese Matrix nur auf der Energieschale definiert ist, d.h. es muß $\epsilon_f = \epsilon_i$ sein. Die T- und K - Matrix - Methoden beschreiben dasselbe physikalische Problem, nur mit verschiedenen (Streu) Randbedingungen.

Die Gl.(3.1.21) wird also

$$S = (1 - i\pi \rho K) (1 + i\pi \rho K)^{-1} \quad (3.1.23)$$

mit ρ als Darstellung von $\delta(\epsilon_f - \epsilon_i)$ in die Matrixnotation überführt. Die beiden Matrizen sind durch die Heitlergleichungen

$$T = K - i\pi \rho T K \quad (3.1.24a)$$

$$T = K - i\pi \rho K T \quad (3.1.24b)$$

miteinandern verbunden.

Anschließend wollen wir etwas über die sog. BORNSCHE REIHE für den T -Operator sagen. Sie ist zu bekommen, indem man den Ausdruck (3.1.18) iterativ behandelt; d.h.

$$\begin{aligned} T &= V + V G^0 T \\ &= V + V G^0 V + V G^0 V G^0 T \\ &= V + V G^0 V + V G^0 V G^0 V + \dots \end{aligned} \quad (3.1.25)$$

In bestimmte Fälle konvergiert diese Serie ziemlich schnell, so daß nur die ersten Termen wichtig sind.

Den Grenzfall hat man, wenn nur der erste Expansionsterm mitgenommen wird. Das ist die BORNSCHE NÄHERUNG, bei der

$$T = V \quad (3.1.26)$$

gilt. Sie ist ziemlich drastisch und, zumindestens für Oberflächenstreuung, indiskutabel.

Wir werden diese Näherung übergehen und Gl.(3.1.17) anwenden.

3.2 STRUKTUR DES HAMILTONOPERATORS.

Statt Gl.(2.4.2) direkt zu lösen, wird die nicht-adiabatische Wechselwirkung in einem Störungsterm einbezogen. Die Übergänge sind dann mit Hilfe der Streutheorie (z.B. durch Gl.(3.1.17)) erhaltbar.

Der erste Schritt ist, durch Modellierung des Hamiltonoperators die physikalischen Eigenschaften des Prozesses zu charakterisieren. Hierbei wird versucht, die Wechselwirkung von Gasteilchen (diatomaren Molekülen, wie

z.B. CO oder NO) mit einer Metalloberfläche (Edelmetalle, auch im Fall von Cu, Ag oder Au, sp-Band Metalle genannt) zu beschreiben. Die Metalloberfläche wird als starr betrachtet, d.h. es sind keine Phononen als Energieaustauschmechanismus zugelassen, was eine drastische Reduzierung der Anzahl von Freiheitsgraden des Systems bewirkt.

Der neue Aspekt dieser Untersuchung besteht darin, sowohl den Festkörper als auch die Kernbewegung des Teilchens, in einem QM-Schema zu behandeln; das stellt eine korrekte Beschreibung auch für kleine kinetische Energien sicher.

Wie schon im Abschnitt 2.4 erwähnt, sind im Fall von Ab- bzw. Anregungen des Vibrationszustandes eines Moleküls in Wechselwirkung mit einer Metalloberfläche, überwiegend elektronische Prozesse zu betrachten. Da hier der Energieaustauschbetrag viel größer ist als die Energie der Debye-Phononen, bräuchte man sog. 'Multiphononen-Prozesse', die als unwahrscheinlich gelten.

Die Reduzierung der Freiheitsgrade erlaubt die Benutzung eines einfachen Modells für die Untersuchungen. Da vorübergehend auch die eventuelle Rotationsbewegung nicht betrachtet wird, kann man für unsere Zwecke ein pseudo-zweidimensionales Modell, wie es in Abb.5 dargestellt ist, anwenden, wobei zusätzlich der Impuls parallel zur Oberfläche erhalten bleibt.

Der Hamiltonoperator kann zuerst in zwei Teile gegliedert werden

$$H = H_N + H_{EL} \quad (3.2.1)$$

H_N beschreibt den Hamiltonoperator für die Kernbewegung und H_{EL} befaßt sich mit dem elektronischen Aspekt des Prozesses. Zwei Größen tragen hauptsächlich zu H_N bei: der Hamiltonoperator für die Schwerpunktbewegung (CM-Bewegung) der Moleküle H_{CM} , und H_{VIB} der die intramolekulare Schwingung des Gasteilchens simuliert. Gl.(3.2.1) nimmt also die Form an:

$$H = \{ H_{CM} + H_{VIB} \} + H_{EL} \quad (3.2.2)$$

H_{CM} kann seinerseits unterteilt werden, indem man den Term T_N der kinetischen Energie des Teilchens (die Metallkerne sind fest) von dem statischen Potential V_{STAT} (der PEF von Abschnitt 2.2) trennt. Mit Bezug auf das Koordinatensystem von Abb.5 gilt für den Gesamthamiltonoperator:

$$H = \{ [T_N(x) + V_{STAT}(x)] + H_{VIB} \} + H_{EL}(x) \quad (3.2.3)$$

Wenn man mit M die Masse des Gasteilchens bezeichnet, beschreibt ($\hbar/2\pi = 1$)

$$T_N(x) = (-1/2M) \nabla_x^2 \quad (3.2.4)$$

die kinetische Energie. H_{VIB} wird durch einen harmonischen Oszillator der Frequenz ω_{STR} in zweiter Quantisierung dargestellt:

$$H_{VIB} = \omega_{STR} (a^\dagger a + \frac{1}{2}) \quad (3.2.5)$$

wobei $a^\dagger$ und a die bosonischen Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren sind. Die Koordinate der Streckbewegung ist y . In diesem Punkt muß man sich eine Verbindung zwischen den Formen (3.1.1) und (3.2.2) des Hamiltonoperators schaffen, d.h.

$$H_{CM} + H_{VIB} + H_{EL} \longleftrightarrow H_0 + V \quad (3.2.6)$$

sollte nach V aufgelöst werden, indem, man z.B. die Funktion

$$H_0 = f(H_{CM}, H_{VIB}, H_{EL})$$

bestimmt und danach die Übergangsmatrixelemente der Störung V berechnet. Eine eindeutige Identifizierung ist nur möglich wenn der Streumechanismus in seinen Einzelheiten bekannt ist.

Aus dem, was bis hier gesagt worden ist, kann man jedoch einige Schlußfolgerungen ziehen. Die mit H_{CM} und H_{VIB} bezeichneten Freiheitsgrade sind an und für sich voneinander unabhängig und nur durch H_{EL} miteinander in Verbindung gesetzt (d.h. $z = z(x, y)$). Das bedeutet daß die Wechselwirkung in H_{EL} enthalten ist:

$$V = V(H_{EL}(x))$$

Eine vernünftige Modellierung der elektronischen Wechselwirkung ist der Schlüssel für die Lösbarkeit des Problems.

Es ist möglich, noch mehr ins Detail zu gehen, indem man H_{EL} so gliedert:

$$H_{EL} = H_M^0 + H_A^0 + V_{AM} + W_{AM} \quad (3.2.7)$$

H_M^0 und H_A^0 stellen die elektronischen Hamiltonoperatoren für das Metall bzw. Adteilchen dar, wenn das Teilchen weit von der Oberfläche entfernt ist.

$V_{AM} + W_{AM}$ ist die tatsächliche Wechselwirkung, die zwischen elektronischen

Zuständen zu Stande kommt und die ganze Palette von Phänomenen, die uns interessieren, verursacht.

Jetzt sind wir in der Lage, den Ausdruck (3.2.6) formal zu verdeutlichen, und können

$$H_0 = H_{CM} + H_{VIB} + H_M^0 + H_A^0 + W_{AM} \quad (3.2.8)$$

$$V = V_{AM} \quad (3.2.9)$$

schreiben. Diese Gleichungen stellen die Verbindung zwischen der Modellierung des Hamiltonoperators und dem Streuproblem dar.

3.3 DAS STREUPROBLEM FÜR DIE METALLELEKTRONEN.

Wenn man Streuung an Oberflächen betrachtet, stößt man auf die Probleme, die in Abschnitt 2.5 beschrieben worden sind. Sie setzen strenge formale Beschränkungen für die Anwendung des gewöhnlichen Bildes eines Teilchens, das die statische Lage der Oberfläche stört, voraus. Das wechselwirkende Teilchen wird dann entweder zurückgestreut oder bleibt an der Oberfläche haften (und das ist eigentlich der problematische Punkt).

Um dieses Hindernis zu überwinden, kann man sich die Dinge vom umgekehrten Standpunkt aus anschauen. Wir formulieren nämlich das Streuprobblem angesichts der Elektronen [42]. Sie sind diejenigen, die streuen, und das Target ist durch das Gasteilchen gegeben.

Der Ablauf eines solchen Prozesses ist schematisch in Abb.5 dargestellt, und lautet: ein Metallelektron in dem besetzten Zustand $|k\rangle$ unter dem Fermi-niveau E_F des Metalls (oder auch über E_F wenn $T_s > 0$ und sowohl besetzte Zustände über E_F als auch leere Zustände unter E_F zur Verfügung stehen) kommt an die Oberfläche, wechselwirkt mit den Adorbitalen des Moleküls (siehe Gl.(3.2.9)), die sich bei einem Abstand z von der Metalloberfläche befinden, gewinnt (oder verliert) Energie, landet in dem unbesetzten Zustand $|l\rangle$ und verschwindet ins Volumen.

Damit entsteht ein Elektron - Loch Paar (oder wird vernichtet). Auf Grund der Energieerhaltung muß gleichzeitig zwischen den Kernzuständen des Moleküls einen Übergang stattfinden. Dieser Prozess wiederholt sich für jeden Abstand z .

Die vorher erwähnte Schwierigkeiten werden auf diese Weise abgebaut; denn auch für ein ständig lokalisiertes Teilchen kann man sich einen elektronischen Streuprozess vorstellen, und zwar einen elastischen. Das einzige Problem liegt darin, daß unsere Zielscheibe (das Molekül) sich während des Prozesses bewegt. Die Überwindung dieser Problematik wird im Abschnitt 3.6 diskutiert.

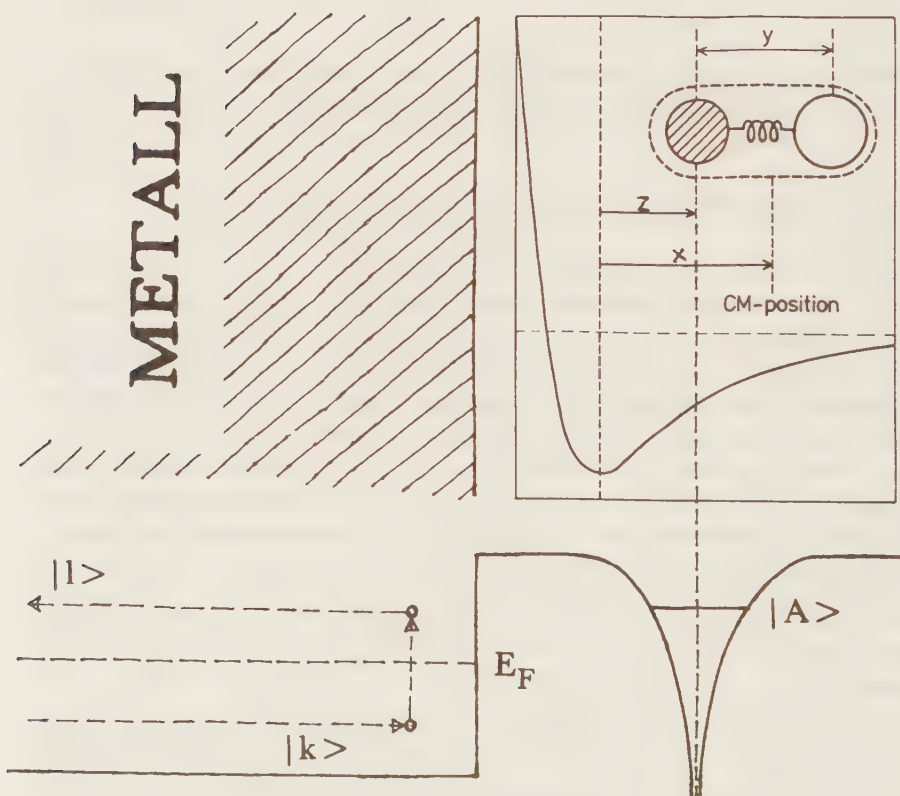


Abb. 5 - Schematische Darstellung des elektronischen Streuprozesses. $|k\rangle$ und $|l\rangle$ stellen elektronische Metallzustände dar, während $|A\rangle$ das elektronische Adorbital des Moleküls darstellt. E_F ist das Fermi-niveau des Metalls.

3.4 DWBA BASIEREND AUF BORN - OPPENHEIMER WELLENFUNKTIONEN.

In den vorausgehenden Abschnitten wurden im allgemeinen alle Zutaten gegeben, die man braucht um das Problem zu lösen. Im Prinzip ist es klar, wie man vorgehen sollte:

GLEICHUNGEN	GRÖSSEN
-----> (3.2.6,7)	-----> $V(H_{EL})$ ----->
-----> (3.1.17)	-----> $\langle f T i\rangle$ ----->
-----> (3.1.11)	-----> $\langle f S i\rangle$ ----->
-----> (3.1.10)	-----> P_{fi}

Was diese Dissertation noch ein paar Seiten kosten wird, ist die Beobachtung daß weder V noch $|f\rangle$ oder $|i\rangle$ bekannt sind. Mit der Modellierung der Wechselwirkung beschäftigen sich die Kapitel 4. und 5., die Anfangs- bzw. Endzustände sind noch Teil dieses Kapitel.

$|f\rangle$ und $|i\rangle$ sind asymptotische Zustände des Gesamtsystems, d.h. sie sind durch Vielteilchenwellenfunktionen dargestellt, für die wir die Bezeichnungen ψ_F , ψ_I bzw. $|F\rangle$, $|I\rangle$ benutzen werden. Um sie behandeln zu können, werden die aus dem Ansatz (2.2.4) bestimmten (zum Problem am besten passenden) Wellenfunktionen ausgewählt. Diese sind die sog. BORN - OPPENHEIMER WELLENFUNKTIONEN, die so aussehen:

$$\psi(\underline{r}, \underline{R}) = \chi(\underline{R}) \varphi(\underline{r}, \underline{R}) \quad (3.4.1)$$

oder entsprechend

$$|N\rangle := |g, \alpha\rangle = |g\rangle |\alpha\rangle \quad (3.4.2)$$

wobei $\underline{R} = z = (x, y)$. $\chi(\underline{R})$ und $\varphi(\underline{r}, \underline{R})$ stellen die Kernwellenfunktion (Zustand $|\alpha\rangle$) bzw. elektronischen Vielteilchenwellenfunktion (Zustand $|g\rangle$) dar.

Der Kernzustand beinhaltet zwei Freiheitsgrade, nämlich Schwerpunkts- und Streckbewegung, die auch faktorisieren, so daß

$$\chi(\underline{R}) = \phi(x) \Omega(y) \quad (3.4.3)$$

gilt. $\Psi(y)$ ist die Wellenfunktion zu H_{VIB} und kann mit einer Oszillatorwellenfunktion identifiziert werden, deren n -ter angeregter Zustand so aussieht:

$$\Psi(\theta) = N_n H_n(\theta) \exp[-\theta^2/2] \quad (3.4.4)$$

mit

$$\theta = (m^* \omega_{STR})^{1/2} y \quad (3.4.5)$$

$$N_n = (\sqrt{\pi} n! 2^n)^{-1/2} \quad (3.4.6)$$

$$\theta H_n(\theta) = n H_{n-1}(\theta) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\theta) \quad (3.4.7a)$$

$$H_0(\theta) = 1 \quad ; \quad H_1(\theta) = 2\theta \quad (3.4.7b)$$

θ ist eine dimensionlose Variable, m^* die reduzierte Masse des Moleküls, N_n die Normierungskonstante und Gl.(3.4.7a) gibt die rekursive Formel für die Berechnung der notwendigen Hermitepolynome $H_n(\theta)$ an.

Zum Term H_{CM} gehört die Wellenfunktion $\Phi(x)$, für deren Behandlung der Abschnitt 3.7 reserviert ist. Hier ist nur daran zu erinnern, daß in H_{CM} V_{STAT} einbezogen ist (siehe Gl.(3.2.3)); es spielt die Rolle der PEF.

In unserem Fall wird $V_{STAT}(x)$ nicht mit einer der Methoden von Abschnitt 2.2 berechnet, sondern es wird modelliert, um die statischen Verhältnisse zu reproduzieren. Das gehört auch zum Konzept eines Modellhamiltonoperators, und die Effekte der Oberflächenstruktur werden reproduziert, indem man z.B. das Potential aus einem repulsiven bzw. attraktiven Teil zusammensetzt und die Topftiefe mit den vorliegenden experimentellen Daten in Übereinstimmung bringt.

Die elektronischen Wellenfunktionen sind durch eine SLATERDETERMINANTE

$$\varphi(\underline{r}, \underline{R}) = \det [\psi_j(\underline{r}, r_i)] \quad (3.4.8)$$

gegeben, bei der $\psi(z, r_i)$ die Eielektronenwellenfunktionen für ein festgelegtes z sind.

Im Fall eines Streuprozesses bei $T_s = 0$, könnte der Anfangszustand z.B. so aussehen:

$$|\psi_I\rangle = \phi(x) \Omega(y) \det [\psi_j(\underline{r}, \underline{r}_i)] \\ = \gamma_V(R) \det [\psi_1(R, r_1), \dots, \psi_N(R, r_N)] \quad (3.4.9a)$$

$$\text{bzw.} \quad |I\rangle = |K, V\rangle = |K\rangle |V\rangle \quad (3.4.9b)$$

wobei $\underline{R} = (x, y)$. Im Anfangszustand sind alle Metallzustände (ψ) bis E_F besetzt, während der Endzustand ein unbesetztes $|k\rangle$ unter E_F und ein besetztes $|l\rangle$ über E_F besitzt. Außerdem muß der Kernzustand, um die Gesamtenergie erhalten zu können, einen Übergang von $|v\rangle$ nach $|\mu\rangle$ verkraften, d.h.

$$|\psi_F\rangle = \gamma_\mu(R) \det [\psi_1, \dots, \psi_{k-1}, \psi_{k+1}, \dots, \psi_N, \psi_l] \quad (3.4.10a)$$

$$\text{bzw.} \quad |F\rangle = |l, \mu\rangle = |l\rangle |\mu\rangle \quad (3.4.10b)$$

Die Wellenfunktionen, die wir benutzen, sind also nicht die exakten, sie geben aber trotzdem einen guten Ausgangspunkt für die Behandlung des Problems. Dies ist so, weil das elektronische Problem in Hartree - Fock - Näherung gelöst wird und, durch die Form von V_{STAT} , die Wellenfunktionen für die CM - Bewegung Effekte der Oberflächenstruktur wiedergeben.

Man wird also in der Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten so vorgehen:

- Berechnung der Eielektronwellenfunktionen $\{\psi_j(\underline{r}, \underline{R})\}$ für jeden Wert von x und y , d.h. mit $\underline{R}$ als Parameter.
- Aufbau, laut Gl.(3.4.1), der Born - Oppenheimer Vielteilchenwellenfunktionen ψ .
- Berechnung der Übergangsmatrixelemente

$$T_{FI} = T_{\mu, KV} = \langle \mu | T_{UK} | V \rangle \quad (3.4.11)$$

und der Streumatrixelemente

$$S_{FI} = \delta_{FI} - 2\pi i T_{FI} \delta(E_F - E_I) \quad (3.4.12)$$

(wobei $\epsilon_F = \epsilon_l + \epsilon_\mu$, $\epsilon_I = \epsilon_k + \epsilon_v$ und die δ - Funktion der Energieerhaltung entspricht).

Daraus resultieren dann die Übergangswahrscheinlichkeiten des Prozesses

$$P_{F \leftarrow I} = |S_{FI}|^2 \quad (3.4.13)$$

3.5 DER ÜBERGANGSOPERATOR.

Auf den vorhergehenden Seiten ist erklärt worden, wie der Streuprozess zu behandeln ist, indem man geeignete Wellenfunktionen bzw. Störungsterme wählt.

Die Wellenfunktionen sind laut Gl.(3.4.1) aufzubauen. Das Streuprobblem wird auf dieser Stufe für die Elektronen formuliert und gilt das Interesse im folgenden den elektronischen Wellenfunktionen.

Erstes Ziel ist die Berechnung des elektronischen Übergangsmatrixelementes T_{lk} von Gl.(3.4.11). Dafür sind genauere Angaben über den Störungsterm V notwendig. Das exakte Aussehen von V wird durch die Modellierung der Wechselwirkung bestimmt. Es ist möglich etwas mehr ins Detail zu gehen und trotzdem dem Übergangsoperator eine noch allgemeine, aber doch durchsichtige Form, zu geben. Nach Gl.(3.2.9) sind die Wechselwirkungen explizit zu betrachten, die zwischen elektronischen Zuständen zustande kommen (insbesondere diejenigen, die Adorbitale und Metallzustände verbinden).

Für ein N -Teilchen System beinhaltet die Störung V Ein- bzw. Zweiteilchenterme und kann in zweiter Quantisierung und Matrixnotation die Form

$$V = \underline{c}^\dagger V(1) \underline{c} + \frac{1}{2} \underline{c}^\dagger V(2) \underline{c} = V(1) + V(2) \quad (3.5.1)$$

annehmen. $\underline{c} = (c_1, \dots, c_N)$ ist der Spaltenvektor der Vernichtungsoperatoren (wir haben es mit Elektronen zu tun, d.h. die c_j werden Fermionenoperatoren sein) und $\underline{c}^\dagger$ seine hermitischkonjugierte Version der Erzeugungsoperatoren.

$V(1)$ ist die Einteilchenmatrix mit Elementen:

$$V_{\beta\alpha}^{(1)} = \langle \beta | V(1) | \alpha \rangle \quad (3.5.2)$$

und $V(2)$ stellt die Zweiteilchenwechselwirkung dar

$$V_{\beta\alpha}^{(2)} = \sum_{\sigma, \lambda} \langle \beta\sigma | V(2) | \alpha\lambda \rangle c_{\sigma}^{\dagger} c_{\lambda} \quad (3.5.3)$$

so daß das Übergangsmatrixelement (T - Matrixelement), gemäß Gl.(3.1.17) sich so schreiben läßt:

$$\begin{aligned} \langle f | V | i \rangle &= \sum_{\alpha, \beta} \langle \beta | V(1) | \alpha \rangle \langle f | c_{\beta}^{\dagger} c_{\alpha} | i \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \sigma, \lambda} \langle \beta\sigma | V(2) | \alpha\lambda \rangle \langle f | c_{\beta}^{\dagger} c_{\sigma}^{\dagger} c_{\lambda} c_{\alpha} | i \rangle \end{aligned} \quad (3.5.4)$$

Diese Gleichung hat allgemeine Gültigkeit indem sie für jede Basis von Eielektronenzuständen richtig ist. In unserem Fall stellen $|f\rangle$ und $|i\rangle$ die elektronischen Vielteilchen - Asymptoten bzw. Streuzustände des Prozesses dar, die wir in der Form einer Slaterdeterminante annähern. Daher empfiehlt sich die Benutzung der orthogonalen Basis der Hartree - Fock (HF) Eielektronenwellenfunktionen, deren Elemente durch $\hat{\alpha}$ gekennzeichnet werden. Gl.(3.5.4) kann als

$$\begin{aligned} \langle f | V | i \rangle &= \sum_{\alpha, \beta} \langle \hat{\beta} | V(1) | \hat{\alpha} \rangle \langle f | \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} | i \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \sigma, \lambda} \langle \hat{\beta}\sigma | V(2) | \hat{\alpha}\lambda \rangle \langle f | \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\lambda} \hat{c}_{\alpha} | i \rangle \end{aligned} \quad (3.5.5)$$

umgeschrieben werden, und stellt den Übergangsoperator der Wechselwirkung in einer HF - Basis dar, bei der die Teilchenoperatoren $\hat{c}^{\dagger}, \hat{c}$ auf die Slaterdeterminante in der üblichen und einfachen Weise wirken [43].

Die Eielektronen - HF - Wellenfunktionen können nun als Linearkombination der Basisfunktionen $\{|n\rangle\}$ dargestellt werden (siehe Anhang 1.):

$$\hat{\alpha} = \sum_n x_n \quad \rightarrow \quad |\hat{\alpha}\rangle = \sum_n x_n^{(\alpha)} |n\rangle \quad (3.5.6)$$

Abschließend gilt für das T - Matrixelement:

$$\begin{aligned} \langle f | V | i \rangle &= \sum_{\alpha, \beta, n, m} (x_m^{(\beta)})^* x_n^{(\alpha)} \langle m | V(1) | n \rangle \langle f | \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha} | i \rangle + \\ &+ \sum_{\alpha, \beta, \sigma, \lambda} (x_m^{(\beta)})^* (x_i^{(\sigma)})^* x_n^{(\alpha)} x_j^{(\lambda)} \cdot \langle m | V(2) | n \rangle \langle f | \hat{c}_{\beta}^{\dagger} \hat{c}_{\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\lambda} \hat{c}_{\alpha} | i \rangle \end{aligned} \quad (3.5.7)$$

$|f\rangle$ unterscheidet sich von $|i+\rangle$ durch die Anwesenheit eines freien Elektrons über E_F und des entsprechenden Loches unter E_F . Wir führen die Notation:

$$|f\rangle = |k^0, l^+\rangle \quad (3.5.8)$$

ein und dadurch, daß l^+ ein freies Elektron repräsentiert, hat man

$$|\hat{l}\rangle = |l\rangle \rightarrow \sum_m x_m^{(B)} = x_l^{(L)} = 1 \quad (3.5.9)$$

Der Einteilchenanteil des Übergangsoperators ist dann:

$$\begin{aligned} \langle f | V(1) | i+\rangle &= \sum_{a, \beta, n, m} (x_m^{(B)})^* x_n^{(A)} \langle m | V(1) | n \rangle \langle l^+ | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_a^\dagger | i+\rangle \\ &= \sum_{a, n, m} x_n^{(A)} \langle m | V(1) | n \rangle \langle l^+ | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_a^\dagger | i+\rangle \\ &= \sum_{a, n} x_n^{(A)} \langle l | V(1) | n \rangle \langle l^+ | \hat{c}_a^\dagger | i+\rangle \\ &= \sum_n x_n^{(K)} \langle l | V(1) | n \rangle \langle i+ | i+\rangle \end{aligned} \quad (3.5.10)$$

Die Basis $\{|n\rangle\}$ besteht aus elektronischen Zuständen $\{|\xi\rangle\}$ des Metalls und des Adteilchens $|A\rangle$ (den sog. Adorbitalen), d.h.

$$\{|n\rangle\} = \{|\xi\rangle\} \cup \{|A\rangle\} \quad (3.5.11)$$

Wenn $|i+\rangle$ normiert ist, bringt die Berücksichtigung von (3.5.11) Gl.(3.5.10) in die Form

$$\langle f | V(1) | i+\rangle = \sum_A x_A^{(K)} \langle l | V(1) | A \rangle + \sum_\xi x_\xi^{(K)} \langle l | V(1) | \xi \rangle \quad (3.5.12)$$

wobei die Annahme, daß nur Metallelektronen streuen, sich in der Bedingung

$$K, L \in \{\xi\} \quad (3.5.13)$$

widerspiegelt.

Für den Zweiteilchenterm kann man schreiben:

$$\begin{aligned}
 2\langle fIV(2) | i + \rangle &= \sum_{\substack{\alpha, \beta, \sigma, \lambda \\ n, m, i, j}} (x_n^{(\beta)})^* (x_i^{(\sigma)})^* x_n^{(\alpha)} x_j^{(\lambda)} \langle mIV(2) | nj \rangle \cdot \langle l^+ | \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\lambda^\dagger | i + \rangle \\
 &= \sum_{\substack{\alpha, \sigma, \lambda \\ n, i, j}} (x_i^{(\sigma)})^* x_n^{(\alpha)} x_j^{(\lambda)} \langle lIV(2) | nj \rangle \langle \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\lambda^\dagger | i + \rangle \\
 &= \sum_{\substack{\alpha, \sigma, \lambda \\ n, i, j (\alpha \neq \sigma)}} (x_i^{(\sigma)})^* x_n^{(\alpha)} x_j^{(\lambda)} \langle lIV(2) | nj \rangle \langle \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_\lambda^\dagger | i + \rangle \\
 &= \sum_{\substack{\sigma, \lambda, n, i, j (\alpha \neq \sigma)}} x_n^{(\alpha)} (x_i^{(\sigma)})^* x_j^{(\lambda)} \langle lIV(2) | nj \rangle \langle i + 1 | \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_\lambda^\dagger | i + \rangle \quad (3.5.14)
 \end{aligned}$$

Die Beziehung

$$[\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta, \hat{c}_\lambda] = \delta_{\alpha\lambda} \hat{c}_\beta \quad (3.5.15)$$

wurde in der Herleitung von Gl.(3.5.14) angewendet.

Nun ist zu notieren [43], daß in Hartree - Fock - Näherung

$$\langle i + 1 | \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_\lambda^\dagger | i + \rangle = \delta_{\sigma\lambda} \quad (3.5.16)$$

gilt, wobei die Indizes λ offensichtlich nur über besetzte Zustände laufen. Daraus folgt

$$\langle fIV(2) | i + \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n, i, j, \lambda \\ \lambda_{occ} \neq \lambda}} x_n^{(\lambda)} (x_i^{(\lambda)})^* x_j^{(\lambda)} \langle lIV(2) | nj \rangle \quad (3.5.17)$$

Man kann weiterhin folgende Größen (die Mullikenschen partiellen Netto - Populationen) definieren:

$$\langle c_i^\dagger c_j \rangle = \sum_{\lambda_{occ}} (x_i^{(\lambda)})^* (x_j^{(\lambda)}) \quad (3.5.18)$$

und

$$v_{ln} = \langle lIV(2) | n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i, j} \langle c_i^\dagger c_j \rangle \langle lIV(2) | nj \rangle \quad (3.5.19)$$

Unter Verwendung der Elemente der selbstkonsistenten Hartree - Fock -

Matrix ergibt sich dann das Gesamtübergangsmatrixelement als

$$T_{lk} = \langle f | V | i \rangle = \langle f | V^{(1)} + V^{(2)} | i \rangle = \sum_n X_n^{(k)} V_{ln} \quad (3.5.20)$$

wobei die Bedingungen (3.5.11) und (3.5.13) zu berücksichtigen sind.

Nun stellt sich die Frage: 'Welche Bedeutung hat der Term $X_n^{(k)}$ angesichts des Streuprozesses?' Er gibt Auskunft über den Anteil des Zustandes $|n\rangle$ in dem Zustand $|k\rangle$, der Streuung erfährt, und kann mit Hilfe der Lippman-Schwinger Gleichung (3.1.16) für den Streuzustand $|k\rangle$ berechnet werden.

In der Tat gilt:

$$\begin{aligned} T_{lk} &= \langle l | V | k \rangle \\ &= \langle l | V | k \rangle + \langle l | V G V | k \rangle \\ &= \sum_n \{ \langle l | V | n \rangle X_{nk} \} + \langle l | V | n \rangle X_{nl} G V | k \rangle \} \\ &= \sum_n \{ \langle n | k \rangle + \sum_m \langle n | G | m \rangle X_{ml} V | k \rangle \} \langle l | V | n \rangle \end{aligned} \quad (3.5.21)$$

wobei die nur für eine vollständige Orthonormalbasis gültige Identität

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \mathbb{I} \quad (3.5.22)$$

benutzt wurde.

Unter Vergleich der Formeln (3.5.20) und (3.5.21), bekommt man

$$X_n^{(k)} = A_n^{(k)} + \sum_m G_{nm} V_{mk} \quad (3.5.23)$$

die $X_n^{(k)}$ mit dem Greensoperator G in Verbindung setzt. Deshalb sind wir auf die Bestimmung des Greensoperators angewiesen.

3.6 QUANTUM SUDDEN APPROXIMATION.

In der Berechnung der elektronischen Wellenfunktionen wirkt das Gasteilchen als Zielscheibe während der ganze Zeit der Elektronenstreuung. Das ist im Fall einer ungebundenen Gasmolekülbewegung sicher nicht korrekt, und könnte zu Problemen führen, indem die Wellenfunktionen sich zu stark

mischen, d.h. $X_n^{(k)}$ kann zu groß sein.

Man sollte jedoch die Kernbewegung des Moleküls in der Bewertung von $X_n^{(k)}$ miteinbeziehen. Um das zu erreichen, ist es besser den Hamiltonoperator (3.2.8,9)

$$H = H_{CM} + H_{VIB} + H_M^O + H_A^O + V_{AM} \quad (3.6.1)$$

in der Form

$$H = \tilde{H} + \sum_p H_p \quad (3.6.2)$$

$$\tilde{H} = \sum_{kv} |kv\rangle \epsilon_{kv} \langle kv| \quad (3.6.3)$$

$$H_p = \sum_n \{ |\beta n\rangle \epsilon_{pn} \langle \beta n| + W_{pn} \} \quad (3.6.4)$$

$$W_{pn} = \sum_{kv} \{ |kv\rangle \langle kv| W |\beta n\rangle \langle \beta n| + h.c. \} \quad (3.6.5)$$

zu schreiben. Jedes $|\beta n\rangle$ ist ein Basiszustand für den Fall indem sich die Elektronen im Zustand $|n\rangle$ und das Molekül in irgendeiner Eigenfunktion von $H_{CM} + H_{VIB}$ befindet.

Die elektronischen Zustände $|v\rangle$ beinhalten das Gasmolekül im (neutralen) Grundzustand und das Metall im Grundzustand oder in irgendeinem angeregten (neutralen) Zustand, wohingegen die Zustände $|n\rangle$ alle andere Situationen beschreiben, insbesondere solche, wo das Gasmolekül elektronisch angeregt oder ionisch ist. Eine elektronische Wechselwirkung zwischen Gasteilchen und Oberfläche beschreiben diese Zustände nicht.

Die Kernwellenfunktionen $\{|\beta\rangle\}$ und $\{|v\rangle\}$ brauchen nicht übereinzustimmen, sollen jedoch jeweils einen vollständigen Satz bilden. Man beachte, daß die Zustände $|kv\rangle$ und $|n\rangle$ somit eine andere eingeschränktere Bedeutung haben als in den vorausgehenden Abschnitten 3.4 und 3.5

Die Äquivalenz der zwei Formen (3.6.1) und (3.6.2) des Hamiltonsoperators ist geschaffen, indem man

$$H_{CM} + H_{VIB} + H_M^O + H_A^O = \tilde{H} + \sum_{\beta, n} |\beta n\rangle \epsilon_{pn} \langle \beta n| \quad (3.6.6)$$

$$V_{AM} = \sum_{k, n} \{ |n\rangle \langle n| V |k\rangle \langle k| + h.c. \} = \sum_{\beta, n} W_{pn} = W \quad (3.6.7)$$

identifiziert, wobei gilt:

$$\langle \psi | W | \beta_n \rangle = \int dR \gamma_V^*(R) V_{nk}(R) \gamma_\beta(R) \quad (3.6.8)$$

Für diesen Ansatz kann man nun eine Analogie zur Formulierung (3.5.21) suchen. Uns interessiert, welche Änderungen dieses Verfahrens für Gl.(3.5.23) bringen wird.

Das T - Matrixelement für den Hamiltonoperator (3.6.2) ist:

$$\langle \psi | W | \psi \rangle = \sum_{\beta, n} \langle \psi | W | \beta_n \rangle \langle \beta_n | \psi \rangle \quad (3.6.9)$$

oder, unter Verwendung der Lippmann - Schwinger Gleichung:

$$\begin{aligned} \langle \psi | W | \psi \rangle &= \langle \psi | W | \psi \rangle + \langle \psi | W G W | \psi \rangle \\ &= \sum_{\beta, n} \{ \langle \psi | W | \beta_n \rangle \langle \beta_n | \psi \rangle + \\ &\quad + \sum_m \langle \psi | W | \beta_n \rangle \langle \beta_n | G | \beta_m \rangle \langle \beta_m | W | \psi \rangle \} \end{aligned} \quad (3.6.10)$$

Wir stellen uns nun vor, daß das Molekül im Zustand $|\beta_n\rangle$ darstellend als extrem um den Ort $\underline{R}_\beta$ lokalisiert sei, d.h. die Wechselwirkung findet nur mit dem Gasteilchen am Ort $\underline{R}_\beta$ statt. Es ist dann zweckmäßig, $|\beta\rangle$ als einen verallgemeinerten Eigenvektor des Ortsoperators zu definieren, so daß gilt:

$$\langle \psi | \beta \rangle = \gamma_V^*(\underline{R}_\beta) \quad (3.6.11)$$

Der verallgemeinte Eigenvektor hat die Normierung

$$\langle \beta | \beta' \rangle = \delta(\underline{R}_\beta - \underline{R}_{\beta'}) \quad (3.6.12)$$

Dann ist das Matrixelement (3.6.8)

$$\langle \psi | W | \beta_n \rangle = \langle \psi | \beta \rangle V_{nk}(\underline{R}_\beta) \quad (3.6.13)$$

und Gl.(3.6.10) wird zu

$$\begin{aligned} \langle \psi | W | \psi \rangle &= \sum_{\beta, n} \{ V_{ln} \langle \psi | \beta \rangle \langle \beta | \psi \rangle A_n^{(k)} + \\ &\quad + \sum_m V_{ln} \langle \psi | \beta \rangle \langle \beta_n | G | \beta_m \rangle \langle \beta_m | \psi \rangle V_{mk} \} \end{aligned} \quad (3.6.14)$$

$\langle \beta n | G | \beta m \rangle$ ist die Vielteilchengreensfunktion des Problems, deren Diagonalelemente die Form

$$\langle \beta n | G | \beta n \rangle = [E - \epsilon_{\beta n} - q_{\beta n}]^{-1} \quad (3.6.15)$$

annehmen. $q_{\beta n}(E)$ ist die sog. SELBSTENERGIE

$$q_{\beta n} = \sum_{k\nu} \frac{| \langle k\nu | W | \beta n \rangle |^2}{E - (\epsilon_k + \epsilon_\nu)} = \sum_{\nu} \left\{ \langle k\nu | \beta \rangle^2 \sum_k \frac{|V_{nk}|^2}{E - (\epsilon_k + \epsilon_\nu)} \right\} \quad (3.6.16)$$

wobei ϵ_k die Energie des Metallelektorns und ϵ_ν die des Moleküls ist. Es ist zu sehen, wie für jeden Wert der Gesamtenergie E mehrere $|k\rangle$ -Zustände zum Übergang beitragen (vorausgesetzt es gibt immer ein $|\nu\rangle$ -Zustand, so daß $\epsilon_\nu = E - \epsilon_k$ gilt). Diese Anzahl ist in unserem Fall mit dem Überlapp $\langle \beta | \nu \rangle$ gewichtet, der uns sagt, ob tatsächlich das Gasteilchen als Target zur Verfügung steht. Es ist dann möglich eine 'effektive - Entartung' oder einer 'ZUSTANDSFAKTOR' als

$$D_{\beta}(E) = \sum_{\nu} | \langle \nu | \beta \rangle |^2 \quad (\text{mit } \epsilon_k + \epsilon_\nu = E) \quad (3.6.17)$$

zu definieren. Gl.(3.6.16) kann nun folgenderweise als

$$q_{\beta n} = \sum_{\nu} | \langle \nu | \beta \rangle |^2 q_n(E, \epsilon_\nu) \quad (3.6.18)$$

umgeschrieben werden, indem $q_n(E, \epsilon_\nu)$ als elektronische Standard - Selbstenergie (zur Greensfunktion von Gl.(3.5.23) gehörig) zu betrachten ist. Wenn nun die Annahme gemacht wird, daß die Molekülenergie ϵ_ν im Vergleich zur Elektronenergie ϵ_k vernachlässigbar ist, kann man behaupten, daß $q_n(E, \epsilon_\nu)$ so gut wie ganz von ϵ_ν unabhängig sei, d.h. es gilt:

$$q_{\beta n} = D_{\beta}(E) q_n(E) \quad (3.6.19)$$

Wir werden sehen, daß so etwas gerechtfertigt ist, da ϵ_ν nie größer als 0.5 eV sein wird, während ϵ_k in der Nähe des Fermi-niveaus liegt, d.h. für sp-Bandmetalle ca. 10 eV. beträgt.

Der Zustandsfaktor $D_{\beta}(E)$ ist im allgemeinen größer als eins, da der verallgemeinerte Eigenvektor $|\beta\rangle$ über die Deltafunktion normiert ist. Es gilt:

$$\sum_{\nu} |\langle \nu | \beta \rangle|^2 = \int_{\nu_0}^{\nu_f} d\nu N(\nu) |\chi_{\nu}(R_{\beta})|^2 \quad (3.6.20)$$

$N(\nu)$ ist die Dichte der Quantenzahlen (Quantenvektoren) im entsprechenden euklidischen Raum. Als Beispiel betrachten wir die 1-dim. Streuung eines strukturlosen Teilchens der Masse M von einer unendlich harten Wand. ν entspricht dann dem Wellenvektor κ des Teilchens und $N(\kappa) = L/2\pi$ ist die Anzahl der möglichen κ -Werte pro κ -Einheit. L ist die Normierungslänge. Für diesen Spezialfall erhält man:

$$D_{\beta}(E) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\sqrt{2ME}} d\kappa \sin^2(\kappa \times \beta) = \frac{K}{\pi} - \frac{1}{2\pi \beta} \sin(2K\beta) \quad (3.6.21)$$

mit $K = (2ME)^{1/2}$. Man sieht, daß der Zustandsfaktor in diesem Fall proportional zur Wurzel aus der Streuenergie E divergiert.

Die Summe über β muß nun durch ein Integral über $\underline{R}_{\beta}$ ersetzt werden, wobei ebenfalls eine Dichte der β -Werte eingeführt werden muß, die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Gasteilchens am Punkt $\underline{R}_{\beta}$ beschreibt. Während eines Übergangs ist dies $\chi_{\mu}^*(\underline{R}_{\beta}) \chi_{\nu}(\underline{R}_{\beta})$, so daß wir folgende Substitution vornehmen:

$$\sum_{\beta} \rightarrow \int d\underline{R} \chi_{\mu}^*(\underline{R}) \chi_{\nu}(\underline{R}) \quad (3.6.22)$$

Für das Gesamtübergangsmatrixelement (3.6.14) ergibt sich die Form

$$T_{FI} = \langle \mu | W | \kappa \nu \rangle = \sum_n \langle \mu | \{ A_n^{(\kappa)} \langle \mu | \beta \times \beta | \nu \rangle \nu_n \} | \nu \rangle + \sum_{n,m} \langle \mu | \{ \nu_n \langle \mu | \beta \times \beta | n \rangle G | \beta m \times \beta | \nu \rangle \nu_{mk} \} | \nu \rangle \quad (3.6.23)$$

Das ist mit dem Ausdruck, der aus Gl.(3.5.20) sowie Gl.(3.5.21) folgt, zu vergleichen:

$$T_{FI} = \langle \mu | T_{\kappa} | \nu \rangle = \sum_n \langle \mu | x_n^{(\kappa)} \nu_n | \nu \rangle = \sum_n \langle \mu | \{ [A_n^{(\kappa)} + \sum_m \bar{G}_{nm} \nu_{mk}] \nu_n \} | \nu \rangle \quad (3.6.24)$$

Aus Gl.(3.6.23) und (3.6.24) erhält man

$$x_n^{(\kappa)} = [A_n^{(\kappa)} + \sum_m \bar{G}_{nm} \nu_{mk}] D_{\beta}(E) \quad (3.6.25)$$

wobei die Notation

$$\bar{G}_{nm}(R_\beta) = \langle \beta n | G | \beta m \rangle \quad (3.6.26)$$

eingeführt wurde. Der Ausdruck (3.6.25) ist das Analogon zu (3.5.23). Er unterscheidet sich durch die Anwesenheit des Zustandsfaktors $D_\beta(E)$ und der Vielteilchengreensfunktion $\bar{G}_{nm}$, deren Selbstenergie um einem Faktor D größer als die elektronischen q_n größer ist. Dies bedeutet eine kleinere Greensfunktion, d.h. kleinere $X_n^{(k)}$, und schließlich eine korrektere Behandlung des Problems.

Das hier dargestellte Verfahren nennen wir 'QUANTUM SUDDEN APPROXIMATION'. Hier werden elektronische Übergangsmatrixelemente für festgelegte Molekül - Oberflächen Abstände R berechnet und danach wird über R integriert. Durch den Zustandfaktor $D_\beta(E)$ wird die Wahrscheinlichkeit berücksichtigt, daß für die gewählten Kernzustände $|\beta\rangle$ das Molekül tatsächlich auf dem Platz ist, wo es sein sollte. Das Adjektiv 'quantum' kommt zusätzlich dazu, weil in der Regel der Begriff 'sudden approximation' für semiklassisch berechnete S - Matrixelemente benutzt wird [44,45].

3.7 DIE KERNWELLENFUNKTIONEN.

Die Schrödingergleichung für die Schwerpunktbewegung lautet:

$$-(1/2M) \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + V_{\text{STAT}}(x) \phi(x) = H_{\text{CM}} \phi(x) = E \phi(x) \quad (3.7.1)$$

Eine analytische Lösung dieser Gleichung ist nur für sehr einfache, analytisch gegebene $V_{\text{STAT}}(x)$ (z.B. Kastenpotential, harmonisches Potential, Morsepotential) erhaltbar, während man im Fall von realistischen statischen Potentialen zu numerischen Methoden greifen muß.

Wir wollen also die Funktion $\phi(x)$ in dem Intervall $0 < x < L$ nähern und das unter Benutzung einer sog. 'KUBISCHEN SPLINE INTERPOLATION' auf einem Satz von n diskreten Punkten x_j . $\phi(x)$ ist ein Polynom dritten Grades über jedem Unterintervall (x_j, x_{j+1}) . Die Bedingung, daß für jedes x_j die zweite Ableitung stetig sein muß, führt zu einem System von linearen Gleichungen, die für jedes x_j $\phi(x_j)$ und $\phi''(x_j)$ verbindet. An den Endpunkten $x = 0$ und $x = L$ werden die zweiten Ableitungen Null gesetzt.

Nehmen wir als Beispiel ein $V_{\text{STAT}}(x)$, wie es in Abb. 6 dargestellt ist. Die obige Bedingung ist für $x=0$, das innerhalb des repulsiven Teils des Potentials liegt, physikalisch vernünftig. Andererseits ähnelt bei $x=L$, das im flachen Teil des Potentials liegt, die Wellenfunktion einem Sinus. Das bedeutet daß die Bedingung $\Phi'(L)=0$ automatisch $\Phi(L)=0$ liefert.

Diese Randbedingungen führen zu einer Auswahl von n Wellenfunktionen aus dem Kontinuum der möglichen Wellenfunktionen. In Matrixnotation nimmt das sich ergebende System von linearen Gleichungen die folgende Form an [46]:

$$\underline{A}\underline{\phi}'' = \underline{B}\underline{\phi} \quad (3.7.2)$$

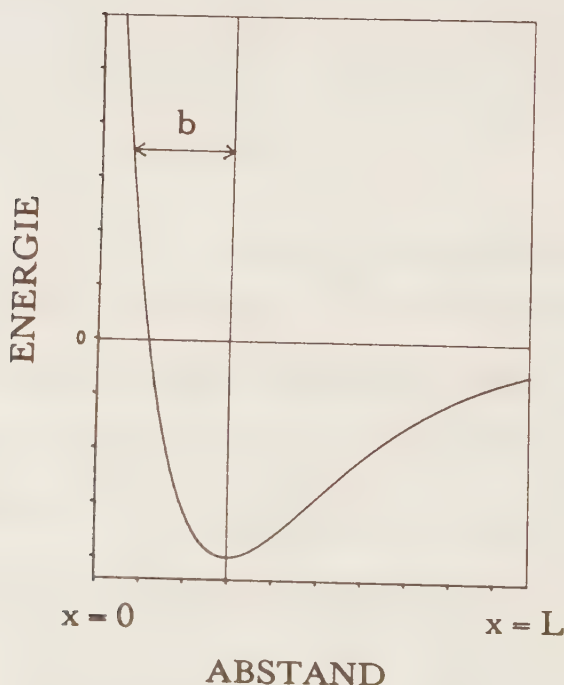


Abb. 6 - Typisches $V_{\text{STAT}}(x)$ das in Gl.(3.7.1) eingesetzt werden muß. b stellt den (energieabhängigen) Abstand zwischen Adsorptionsminimum und klassischen Umkehrpunkt dar.

wobei $\underline{\phi}''$ und $\underline{\phi}$ den Vektor aus den zweiten Ableitungen bzw. den Funktionwerte von $\Phi(x)$, an den Punkten x_j , darstellen. Wenn die Werte $\Phi(x_j)$ für jedes x_j bekannt wären, könnte man die zweiten Ableitungen (die eindeutig die Spline-Funktionen kennzeichnen) aus der Gl. (3.7.2) bestimmen. In unserem Fall sind die $\Phi(x_j)$ unbekannt, aber wir haben die Schrödingergleichung zur Verfügung, die $\Phi''(x_j)$ und $\Phi(x_j)$ verbindet. In Matrixnotation:

$$-(1/2M)\underline{\phi}'' + V\underline{\phi} = E\underline{\phi} \quad (3.7.3)$$

Nach Lösen der Gl. (3.7.2) und Einsetzen in Gl. (3.7.3) erhält man:

$$[-(1/2M)(\bar{A}^{-1}B) + V]\underline{\phi} = E\underline{\phi} \quad (3.7.4)$$

Das ist ein Matrix-Eigenwert-Problem. Weil die Schrödingergleichung äquivalent zu einem Variationsproblem ist, können wir aus allen möglichen Spline-Interpolationen diejenige, die das Energiefunktional $\langle \Phi | H_{CM} | \Phi \rangle$ minimiert, wählen. Deshalb nennen wir diese Methode 'variational spline interpolation'.

Die Größe der Matrizen, und deshalb auch der Anzahl der Wellenfunktionen, ist von der Anzahl n der Punkte x_j bestimmt. Selbstverständlich wird das Kontinuum der ungebundenen Kernzustände diskretisiert; es ist die Randbedingung $\Phi(L) = 0$, die aus dem Kontinuum einen endlichen Satz von Wellenfunktionen auswählt. Einer der Vorteile eines solchen Schemas liegt darin, daß man keine Integration auszuführen braucht. Dieses Verfahren zeigt für exakt lösbare Fälle Resultate, die mit den analytischen Ergebnissen sehr gut übereinstimmen.

3.8 ÜBERGANGSRATEN UND VERZWEIGUNGSQUOTIENTEN.

Gl.(3.4.13) liefert uns die Wahrscheinlichkeit $P_{\mu \leftarrow \nu}$, daß auf Grund eines elektronischen Streuprozesses $l \leftarrow k$, ein Energie-erhaltender Übergang von dem Zustand $|k\nu\rangle$ nach dem Zustand $|\mu\rangle$ stattfindet. Wir sind aber an den experimentell messbaren Größen interessiert, d.h. an den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Kernzuständen $|\mu\rangle$ und $|\nu\rangle$, in die die Beiträge aller streuenden Elektronen einbezogen sind. Die ÜBERGANGSRATE $R_{\mu \leftarrow \nu}$ eines solchen 'Gasteilchen - Streuprozesses' ist durch

$$R_{\mu \leftarrow \nu} = \sum_{k,l} \dot{N}_k P_{\mu \leftarrow k \nu} \quad (3.8.1)$$

gegeben. $\dot{N}_k$ ist die Anzahl von Metallelektronen, die in einer Zeiteinheit einen Streuprozess absolvieren:

$$\dot{N}_k = \sigma u_k g_k B_k(T_s) \quad (3.8.2)$$

u_k ist die Geschwindigkeit des Metallelektrons im Zustand $|k\rangle$, g_k die Anzahl von $|k\rangle$ - Zuständen in der Volumeneinheit und σ die 'effektive Oberfläche', die sich für die Streuung einem Elektron anbietet (hier wird die Fläche einer Oberflächen - Einheitszelle benutzt).

Der Faktor $B_k(T_s)$ stellt die Wahrscheinlichkeit dar, daß ein Elektron, für die Substrattemperatur T_s , im Metallzustand $|k\rangle$ zu finden sei. Er beinhaltet also die Effekte, die mit T_s verbunden sind. Dies bedeutet, daß im Fall $T_s > 0$, auch die mögliche Vernichtung eines Elektron - Loch Paares berücksichtigt wird (d.h. das Gasteilchen kann Energie gewinnen). Für Energieübertragungen in Richtung Festkörper ist diese Wahrscheinlichkeit Eins. Umgekehrt entspricht sie der Anwesenheit eines geeigneten Paares. Im folgenden wird eine Boltzmannverteilung für die elektronischen Anregungen angenommen.

Die gewünschten Übergangswahrscheinlichkeiten sind nun zu bekommen, indem man das Verhältnis zwischen der Übergangsrate des betrachtenden Kanals und der Summe aus allen möglichen Raten bildet. Nach dieser Art werden also die VERZWEIGUNGSQUOTIENTEN (branch ratios) π aufgebaut, die mit den experimentellen Beobachtungen zu vergleichen sind:

$$\pi_{\mu \leftarrow \nu} = R_{\mu \leftarrow \nu} / (\sum_r R_{r \leftarrow \nu}) \quad (3.8.3)$$

Abhängig von den verschiedenen Kernzuständen stehen mehrere Kanäle für den Prozess zur Verfügung.

Dieses Verfahren paßt sehr gut zur Philosophie einer Störungsbehandlung und ist schon öfters für ähnliche Zwecke angewendet worden [47,39].

Trotzdem muß man dazu sagen, daß kein allgemeingültiger Beweis einer solchen Prozedur existiert. Das hängt mit dem Begriff des elastischen Streuprozesses zusammen. Elastische Streuung ist ein singuläres Ereignis und an einer Oberfläche ein voll quantenmechanischer Prozess. Das ist der Grund, weshalb in der Anwendung von Gl.(3.8.3), die elastische Rate nicht mittels Gl.(3.8.1) berechnet wird, sondern durch

$$R_{v \leftarrow v} = [K_v / (M b I)] P_{k_v \leftarrow k_v} \quad (3.8.4)$$

gegeben ist. Hier ist K_v der Impuls des Gasteilchens, M seine Masse, I die Normierungslänge für die Kernwellenfunktionen (sie liegt im makroskopischen Bereich, und darf nicht mit der Länge L von Abschnitt 3.7 verwechselt werden) und b der Abstand zwischen dem Adsorptionsminimum und dem klassischen Umkehrpunkt (siehe Abb.6). Man kann jedoch annehmen, daß die Bildung von Verzweigungsquotienten gerechtfertigt ist, wenn der elastische Anteil nicht allzu relevant ist.

4. MODELLIERUNG DER ELEKTRONISCHEN WECHSELWIRKUNG UNTER VERNACHLÄSSIGUNG VON SPIN – UND KORRELATIONSEFFEKTEN.

4.1 DAS ANDERSON – NEWNS – MODELL.

Im letzten Kapitel wurde die übergreifende Theorie der nicht – adiabatischen Wechselwirkung mit einer (statischen) Metalloberfläche behandelt. Wir haben gesehen, wie es im Prinzip möglich ist, die gesuchten Übergangswahrscheinlichkeiten zu bekommen, vorausgesetzt das elektronische Problem ist gelöst, d.h. die Greensfunktion ist bekannt.

Dazu braucht man eine Modellierung des elektronischen Hamiltonoperators (3.2.7)

$$H_{EL} = H_M^O + H_A^O + W_{AM} + V_{AM} \quad (4.1.1)$$

Zweck dieses Kapitels sind Darstellung und Anwendung eines der einfachsten, und doch wirkungsvollsten, Modelle für die Beschreibung der elektronischen Gas – Oberflächen Wechselwirkung. Gemeint ist das sog. orthogonale ANDERSON – NEWNS – MODELL [48,49], wobei in dieser Arbeit Korrelationseffekte zwischen Elektronen vernachlässigt sind.

Da auch Spineffekte unbeachtet bleiben werden und die Wechselwirkung zwischen einem einzigen Molekülorbital und den Metallzuständen stattfindet, kann man in zweiter Quantisierung und atomaren Einheiten (Elektronenmasse = 1, $\hbar/2\pi = 1$) folgendes schreiben:

$$H_A^O = \epsilon_A(\vec{r}) n_A \quad (4.1.2)$$

$$H_M^O = \sum_k \epsilon_k n_k \quad (4.1.3)$$

$$(W_{AM} + V_{AM}) = \sum_k \{ V_{Ak}(\vec{r}) c_{Ak}^\dagger + V_{Ak}^*(\vec{r}) c_{kA}^\dagger \} \quad (4.1.4)$$

Hier sind die $\{c_i^\dagger, c_j\}$ Erzeugung – bzw. Vernichtungsoperatoren für Fermionen. $n_A = c_A^\dagger c_A$ ist der Besetzungszahloperator für das Molekülorbital in Wechselwirkung mit den Metallzuständen ($n_k = c_k^\dagger c_k$), die eine Ionisierungsenergie ϵ_k besitzen. Die $V_{Ak}(z)$ stellen die Kopplung des Adorbitals zum Kontinuum der elektronischen Anregungen in Festkörper dar. Sie sind, wie

auch die Adorbitalenergie $\epsilon_A(z)$, vom Abstand z (siehe Abb.5) zwischen dem nächstem Atom des Moleküls und der Oberfläche abhängig. Durch diese Abhängigkeit werden $\epsilon_A(z)$ und $V_{Ak}(z)$ zu Operatoren, die nicht - adiabatische Übergänge verursachen.

Im Fall eines CO - Moleküls sind die reaktiven Orbitale (5σ und $2\pi^*$) hauptsächlich um das Kohlenstoffatom lokalisiert (die Lage ist in Abb.7 wiedergegeben) wobei das Molekül senkrecht zur Oberfläche steht.

Der Gesamthamiltonoperator nimmt die Form

$$H = H_{CM} + \omega_{SR} \left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{1}{2} \right) + \epsilon_A n_A + \sum_K \epsilon_K n_K + \sum_K \{ V_{AK} c_A^\dagger c_K + h.c. \} \quad (4.1.5)$$

an. Der elektronische orthonormale Basissatz ist also von den Metallzuständen $\{|k\rangle\}$ und dem Adorbital $|A\rangle$ gegeben. In der Wechselwirkung sind nur Eielektronenterme anwesend, d.h. der Term $V(2)$ von Gl.(3.5.3) ist Null.

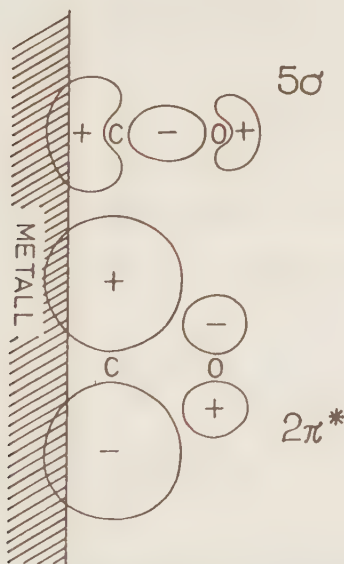


Abb. 7 - Schematische Darstellung der reaktivsten Orbitale eines CO - Moleküls.

Dies bringt Gl.(3.5.19) in die Form:

$$V_{ln} = \langle l | V(1) | n \rangle = \langle l | V_{AM} | n \rangle \quad (4.1.6)$$

wobei V_{AM} durch Gl.(4.1.4) definiert ist, indem $W_{AM} = 0$ gesetzt wurde. Tatsächlich müßte W_{AM} die Terme der kinetische Energie enthalten, die aber in diesem Modell nicht explizit spezifiziert werden.

Wie schon erwähnt, besteht die Kopplung nur zwischen einem Adorbital- und den Metallzuständen, d.h. Gl.(3.5.11) wird zu

$$\{ | n \rangle \} = \{ | A \rangle \} = | A \rangle \quad (4.1.7)$$

Das vereinfacht die Behandlung des ganzen Problems wesentlich, da aus Gl.(3.5.12) bzw. (3.5.21) für die elektronischen Übergangsmatrixelemente folgt

$$\langle l | V | k \rangle = X_A^{(k)} \langle l | V | A \rangle \quad (4.1.8)$$

$$\langle l | V | k \rangle = \langle l | V | A \rangle X_A | G | A \rangle X_A | V | k \rangle \quad (4.1.9)$$

d.h. $X_A^{(k)} = \langle A | G | A \rangle V_{Ak} \quad (4.1.10)$

wobei $\langle A | G | A \rangle$ die (elektronische) ADSORBATGREENSFUNKTION ist, deren Selbstenergie q_A in Gl.(3.6.19) folgendermaßen zusammengesetzt ist:

$$q_B(E) = D_B(E) q_A(E) \quad (4.1.11)$$

4.2 T - MATRIX FORMULIERUNG.

Unser nächstes Ziel ist deshalb die Berechnung der Adsorbatgreensfunktion G_A von Gl.(4.1.9)

$$\langle l | V | k \rangle = V_{lA} \langle A | G | A \rangle V_{Ak} \quad (4.2.1)$$

Sie kann mit Hilfe der Dyson - Gleichung (3.1.15a)

$$G = G_0 + G_0 V G \quad (4.2.2)$$

dargestellt werden, wobei nach unserem Modell

$$G_0 = \frac{|A \times A|}{E - \epsilon_A} + \sum_K \frac{|K \times K|}{E - \epsilon_K} \quad (4.2.3)$$

gilt. Aus Gl.(4.2.3) folgt

$$\langle A | G_0 | A \rangle = (E - \epsilon_A)^{-1} \quad (4.2.4a)$$

$$\langle K | G_0 | K \rangle = (E - \epsilon_K)^{-1} \quad \forall K \quad (4.2.4b)$$

$$\langle K | G_0 | A \rangle = \langle K | G_0 | K' \rangle = 0 \quad \forall K' \neq K \quad (4.2.4c)$$

d.h. die ungestörte Greensfunktion ist diagonal.

Einsetzen von Gl.(4.2.2) und Benutzung von Gl.(4.2.3) sowie (4.2.4a - c) bringen G_A in die Form (für Einzelheiten siehe Anhang 2.):

$$G_A = (E - \epsilon_A - q_A)^{-1} \quad (4.2.5)$$

wobei die Selbstenergie ist:

$$q_A = \sum_K \frac{|V_{AK}|^2}{E - \epsilon_K} \quad (4.2.6)$$

Man kann nun die Identität

$$\frac{1}{E - \epsilon_K} = \text{p.p.} \left(\frac{1}{E - \epsilon_K} \right) - i\pi \delta(E - \epsilon_K) \quad (4.2.7)$$

benutzen. p.p bezeichnet hier den sog. 'CAUCHYSCHEN HAUPTWERT DES INTEGRALS' [50].

Gl.(4.2.6) wird jedoch zu:

$$q_A = \text{p.p.} \left\{ \sum_K \frac{|V_{AK}|^2}{E - \epsilon_K} \right\} - i\pi \sum_K |V_{AK}|^2 \delta(E - \epsilon_K) \quad (4.2.8)$$

und wenn $\Gamma(E)$ den Imaginärteil der Selbstenergie charakterisiert, erhält man für die Greensfunktion

$$G_A = \{E - \epsilon_A - \Delta(E) + i\Gamma(E)\}^{-1} \quad (4.2.9)$$

wobei

$$\Gamma(E) = \pi \sum_k |V_{Ak}|^2 \delta(E - \epsilon_k) \quad (4.2.10)$$

und

$$\Delta(E) = \frac{1}{\pi} \text{p.p.} \int d\epsilon' \Gamma(\epsilon') / (E - \epsilon') \quad (4.2.11)$$

d.h. $\Delta(E)$ ist die HILBERTTRANSFORMIERTE von $\Gamma(E)$ [50].

Auf dieser Stelle ist es möglich, unter Berücksichtigung der Ausdrücke (3.6.24), (4.2.10) und allem, was bisher hier gesagt worden ist, das Streumatrixelement (3.4.12) in die Form

$$\langle \mu | S | \kappa \nu \rangle = \langle \mu | \kappa \nu \rangle - 2i \langle \mu | \bar{\Gamma}(E) \bar{G}_A(E) | \nu \rangle \quad (4.2.12)$$

umzuschreiben, indem man den Imaginärteil der Gesamtselbstenergie (4.1.11) so definiert

$$\bar{\Gamma}(E) = D_B(E) \Gamma(E) \quad (4.2.13)$$

d.h. die Übergangswahrscheinlichkeiten hängen hauptsächlich mit dem Produkt $\bar{\Gamma} \bar{G}_A$ zusammen.

Die Wechselwirkung V_{Ak} ist, im Prinzip, sowohl vom Abstand als auch von den betrachteten Elektronenzuständen abhängig. Hier machen wir die Annahme daß V_{Ak} k-unabhängig sei:

$$V_{Ak}(A, k; \mathbf{r}) = V_0(A) f(\mathbf{r}) \quad (4.2.14)$$

Gl.(4.2.10) lautet dann:

$$\Gamma(E) = \pi V_0^2 \sum_k \delta(E - \epsilon_k) = \pi V_0^2 \rho(E) \quad (4.2.15)$$

Hier ist die elektronische Zustandsdichte $\rho(E)$ eingeführt worden. Die Energie E ist nun die von den gestreuten Elektronen und man kann für $\rho(E)$ eine semi-elliptische Form postulieren [49]

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi\alpha} \left\{ 1 - (\epsilon_k/2\alpha)^2 \right\}^{1/2} \quad (4.2.16)$$

wobei die Größe 4α der Bandbreite der Metallelektronen entspricht.
Das bringt Gl.(4.2.15) und (4.2.11) auf:

$$\Gamma(\epsilon_k; \bar{\epsilon}) = f(\bar{\epsilon}) \frac{V_0^2}{\alpha} \left\{ 1 - (\epsilon_k/2\alpha)^2 \right\}^{1/2} \quad (4.2.17)$$

und

$$\Delta(\epsilon_k; \bar{\epsilon}) = f(\bar{\epsilon}) \left\{ V_0^2/2\alpha \right\} \epsilon_k \quad (4.2.18)$$

Der Zusammenhang zwischen $\Delta(\epsilon_k)$ und $\Gamma(\epsilon_k)$ ist, für den Fall eines CO - Moleküls, in Abb.8 erläutert.

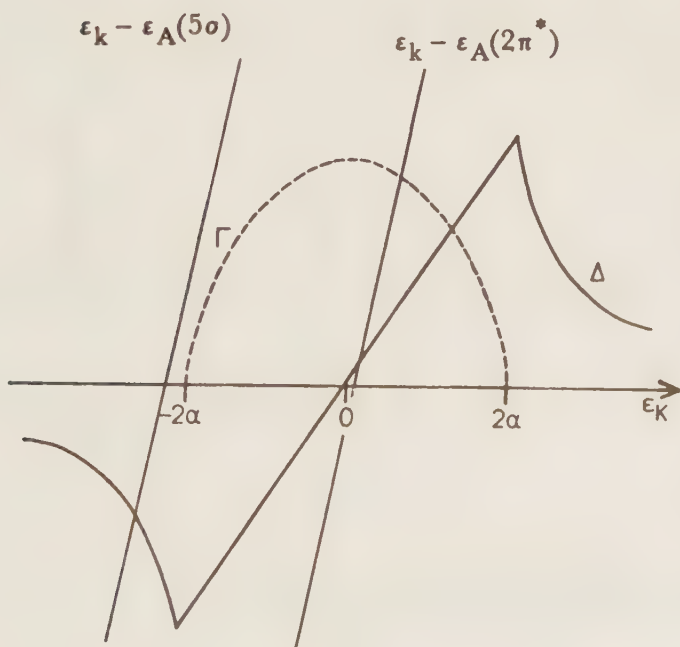


Abb. 8 - Semielliptisches $\Gamma(\epsilon_k)$ mit Hilberttransformierter $\Delta(\epsilon_k)$. Der Schnittpunkt der Geraden $\epsilon_k - \epsilon_A$ mit Δ definiert die energetische Lage der Resonanz in dem imaginären Teil der Greensfunktion. Hier sind verschiedene wechselwirkende Adorbitale dargestellt.

Die Greensfunktion (4.2.9) kann so geschrieben werden:

$$G_A(\epsilon_k; z) = [\epsilon_k - \epsilon_A(z) - \Delta(\epsilon_k; z) - i\Gamma(\epsilon_k; z)] / Q_A(\epsilon_k; z) \quad (4.2.19)$$

wobei

$$Q_A(\epsilon_k; z) = [\epsilon_k - \epsilon_A(z) - \Delta(\epsilon_k; z)]^2 + \Gamma^2(\epsilon_k; z) \quad (4.2.20)$$

Für einen festgelegten Abstand nimmt G_A das typische Aussehen an, das in Abb.9a und 9b wiedergegeben ist.

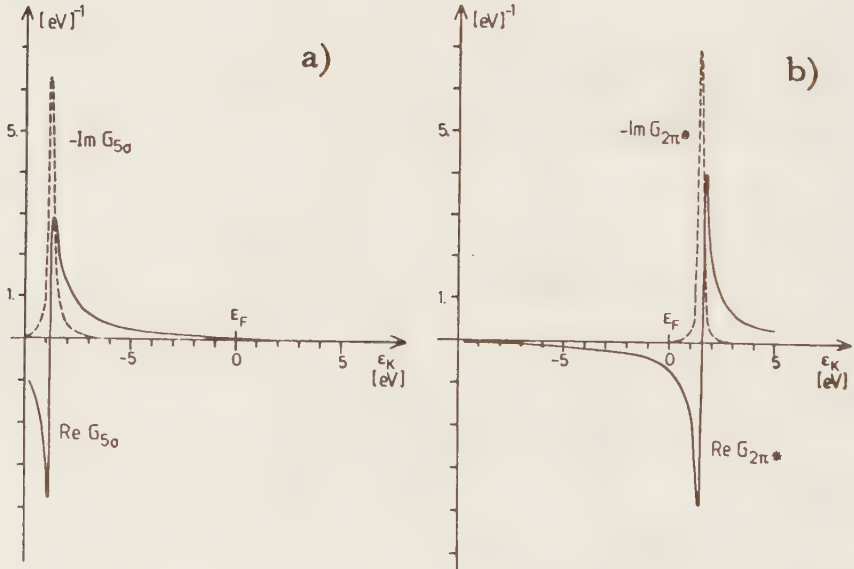


Abb. 9 - Greensfunktionen für einen festgelegten Abstand ($z = 0$).

a) 5σ - Orbital ($\epsilon_A(0) = -8.5$ eV; $V_0 = 2.5$ eV);

b) $2\pi^*$ - Orbital ($\epsilon_A(0) = 1.5$ eV; $V_0 = 0.9$ eV).

Wir können nun unsere Untersuchung fortsetzen und sehen, ob es möglich ist, weitere Informationen über den Verlauf des Prozesses zu sammeln. Dafür muß mit der Modellierung weitergemacht werden, und zwar muß die z -Abhängigkeit der Größen V_{Ak} und ϵ_A erläutert werden.

Wir wählen:

$$V_{Ak}(z) = V_0(A) \exp[-\gamma z/2] \quad (4.2.21)$$

$$\epsilon_A(z) = \begin{cases} \epsilon_A^0 \exp[\gamma z] & (z < z_M) \\ \text{const} = \epsilon_A(z_M) & (z \geq z_M) \end{cases} \quad (4.2.22)$$

wobei die positive z -Richtung sich von der Metalloberfläche weg in das Vakuum erstreckt. Der Wert von z_M wird bei der Parameterisierung spezifiziert.

Gl.(4.2.21) entspricht einer mit zunehmendem Gas-Oberflächen Abstand verschwindenden Wechselwirkung, während Gl.(4.2.22) die Änderung der Adorbitalenergie mit dem Abstand bezeichnet. Wenn das Molekül weit genug vor der Oberfläche ist, wird angenommen, daß die energetische Lage des Adorbitals sich nicht mehr ändert.

In dem weiteren Verlauf dieses Kapitels werden insbesondere vibratorische An- bzw. Abregungen von wechselwirkenden Molekülen betrachtet, d.h. es werden Übergänge berücksichtigt, deren Energiebetrag mehr oder weniger der Größe ω_{STR} entspricht (bis zu 0.3 eV). Da $\omega_{STR} \ll \alpha$ (Bandbreite des Metalls) gilt, kann man annehmen, daß für eine Substrattemperatur $T_s = 0$, nur Elektronen am Fermi-niveau in der Lage sind, inelastisch zu streuen.

Das erlaubt uns ein paar interessante Bemerkungen, die sich aus dem gewählten Modell über das Verhalten des Produkts ΓG_A ergeben. Wir nehmen $\epsilon_k = E_F = 0$, und setzen dies in die Gl.(4.2.17) und (4.2.18) ein. Unter Anwendung von Gl.(4.2.21) und (4.2.22) erhalten wir:

$$\Gamma = (V_0^2/d) \exp[-\gamma z] \quad (4.2.23)$$

und

$$\Delta = 0 \quad (4.2.24)$$

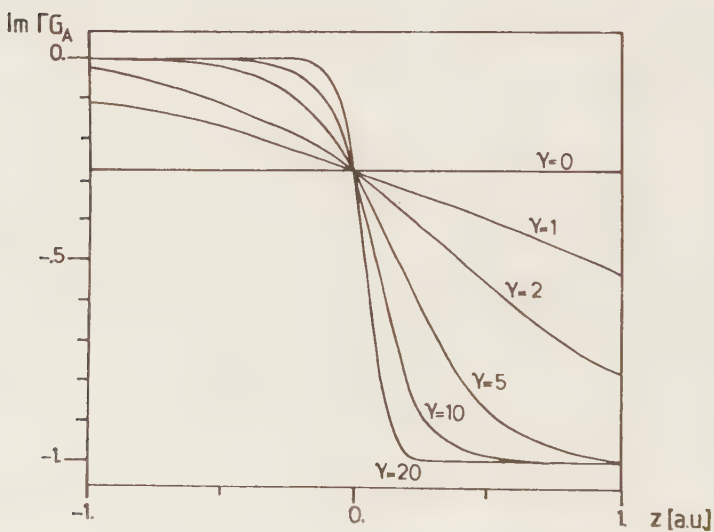
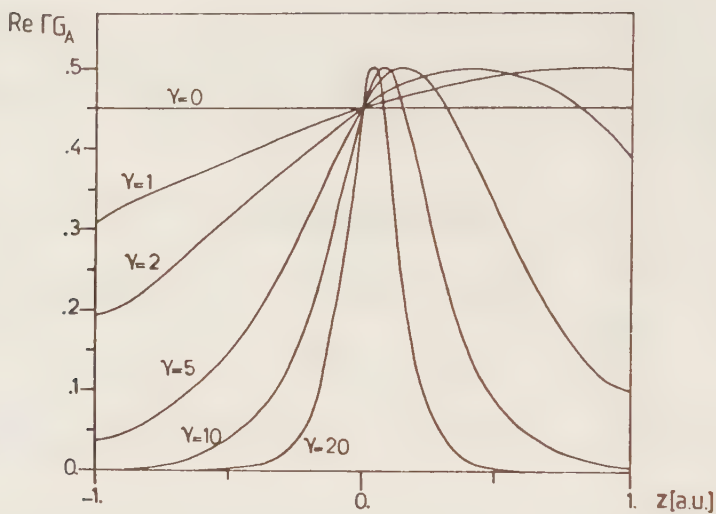


Abb. 10 - Elektronischer Faktor Γ_A als Funktion des Abstands z für verschiedene Werte von γ ($\epsilon_A(0) = -8.5$ eV; $V_0 = 2.5$ eV; $\alpha = 5$ eV).

Die Greensfunktion wird jedoch zu

$$G_A(x) = \left\{ -G_0 e^{\gamma x} + i(\sqrt{0/d}) e^{-\gamma x} \right\}^{-1} \quad (4.2.25)$$

und schließlich:

$$\Gamma G_A = \left\{ -\frac{G_0 e^{\lambda x}}{(\sqrt{0/d}) e^{-\gamma x}} + i \right\}^{-1} \quad (4.2.26)$$

was die Äquivalenz der Parameter λ und γ beweist.

In Abb.10 ist der Verlauf von ΓG_A als Funktion der Abstand z und der Kopplungskonstante γ dargestellt. Man kann sehen, daß Real- und Imaginärteil dieser Größe sich unterschiedlich verhalten.

Die Grenzfälle sind, für einen festgelegten Abstand, sofort erhaltbar:

$$\lim_{\sqrt{0} \rightarrow 0} \Gamma G_A = 0 \quad (4.2.27a)$$

$$\lim_{\substack{\sqrt{0} \rightarrow \infty \\ (G_A \rightarrow E_F)}} \Gamma G_A = -i \quad (4.2.27b)$$

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \Gamma G_A = \left\{ -\frac{d G_0}{\sqrt{0}^2} + i \right\}^{-1} = \text{const} \quad (4.2.27c)$$

$$\lim_{\gamma \rightarrow \infty} \Gamma G_A = -i \Theta(x) \quad (4.2.27d)$$

wobei $\gamma = (\lambda + \gamma)$ und $\Theta(z)$ die so definierte

$$\Theta(\xi) = \begin{cases} 1 & (\xi > 0) \\ 0 & (\xi < 0) \end{cases} \quad (4.2.28)$$

'Stufenfunktion' ist.

Alle diese Situationen führen zu verschwindender Inelastizität, da ΓG_A konstant ist und die Kernwellenfunktionen orthonormal sind. Gl.(4.2.27a) und Gl.(4.2.27c) beschreiben die trivialen Fälle, wo die Kopplung gegen Null geht, bzw. für jeden Abstand konstant bleibt (adiabatische Kopplung).

Gl.(4.2.27b) zeigt, wie mit steigender Kopplung die nicht-adiabatischen Effekte immer geringer werden. Das ist so, weil in diesem Fall das Anderson - Newns - Modell den Adsorbatszustand immer weiter aus dem Band hinausdrückt, und deshalb dessen spektrales Gewicht im Band selbst, das für die Anregung von Elektron - Loch - Paaren verantwortlich ist, immer mehr reduziert. Das ist in Abb.8 deutlich zu sehen, wo die Gerade $\Delta \propto V_o^2 \epsilon_k$ (siehe Gl.(4.2.18)) im Bandbereich mit zunehmender Kopplung immer steiler wird, und die energetische Lage des Chemisorptionszustand sich immer weiter vom Band entfernt.

Ein anderer Aspekt des Modells ist, daß, wenn ϵ_A unabhängig vom Abstand immer am Fermi-niveau bleibt, elektronische Anregungen verboten sind. Eine solche Beziehung erscheint ziemlich unphysikalisch.

Der letzte Grenzfall hat interessante Implikationen die im Abschnitt 4.4 erläutert werden.

4.3 K - MATRIX FORMULIERUNG.

Die bisherigen Überlegungen hatten ihre Grundlage in der Anwendung des T - Matrix Schemas für die Berechnung der Übergangsmatrixelemente. Die damit erhaltbaren Ergebnisse sind (wie wir sehen werden), zwar ziemlich gut, aber nicht exakt. Das liegt daran, daß für die Rechnungen, die sog. Born - Oppenheimer Wellenfunktionen benutzt worden sind. Auch die Darstellung der Streuzustände ist alles andere als einfach.

Im Endeffekt erhält man keine unitären elektronische Übergangswahrscheinlichkeiten, obwohl sich doch unitäre Gesamtwahrscheinlichkeiten ergeben, indem die Verzweigungsquotienten aufgebaut werden.

Dennoch existiert ein Verfahren, das 'elektronische Unitarität' sichern kann: es ist von der Reaktionsmatrix (K - Matrix) die Rede. Sie ist auf der Energieschale definiert und durch die Heitlergleichungen (3.1.24) mit der T - Matrix in Verbindung gesetzt.

Die wesentliche Eigenschaften der K - Matrix sind im Abschnitt 3.1 besprochen. An dieser Stelle möchten wir sie nur ein wenig ausführlicher beschreiben. Nehmen wir also an, daß eine solche K - Matrix existiert, für die

$$T = K - i\pi e^{TK} \quad (4.3.1)$$

gilt. Daraus folgt:

$$T(1 + i\pi\epsilon K) = K \rightarrow T = K(1 + i\pi\epsilon K)^{-1}$$

Einsetzen in Gl.(3.1.11) führt zu

$$\begin{aligned} S &= 1 - 2\pi i\epsilon T \\ &= 1 - 2\pi i\epsilon K(1 + i\pi\epsilon K)^{-1} \\ &= [(1 + i\pi\epsilon K) - 2\pi i\epsilon K](1 + i\pi\epsilon K)^{-1} \\ &= (1 - i\pi\epsilon K)(1 + i\pi\epsilon K)^{-1} \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

d.h. auf das Ergebnis Gl.(3.1.23).

Die wichtigste Eigenschaft dieses Verfahrens ist, daß unabhängig davon, welches hermitesche K ins Spiel kommt, man eine unitäre Streumatrix S erhält (siehe Anhang 3.).

Es ist nun Zeit, der K -Matrix eine konkrete Gestalt zu geben. Das geschieht im Rahmen des Anderson-Newns-Modells. Die zwei analysierten Methoden beschreiben denselben physikalischen Prozess, nur unter verschiedenen Streu-Randbedingungen, d.h. die Streuwellenfunktionen werden anders aussehen.

Der T -Matrizelement ist mittels Gl.(3.1.17)

$$T_{fi} = \langle f | V | i^+ \rangle \quad (4.3.3)$$

erhaltbar, während das K -Matrizelement durch

$$K_{fi} = \langle f | V | i^0 \rangle \quad (4.3.4)$$

gegeben ist. $|i^+ \rangle$ beschreibt einen einkommenden Streuzustand; dagegen stellt $|i^0 \rangle$ einen stationären Streuzustand dar.

Dieser Unterschied spiegelt sich seinerseits im Aussehen des Greensoperators wider, da es möglich ist

$$T_{LK} = V_{LA} V_{AK} \langle A | G^{(\pm)} | A \rangle \quad (4.3.5a)$$

$$K_{LK} = V_{LA} V_{AK} \langle A | G^{(0)} | A \rangle \quad (4.3.5b)$$

zu schreiben, wobei (siehe Definition (3.1.13) und Gl.(4.2.7))

$$G^{(\pm)} = P.P. \left\{ \frac{1}{E-H} \right\} \mp i\pi \delta(E-H) \quad (4.3.6a)$$

$$G^{(0)} = P.P. \left\{ \frac{1}{E-H} \right\} \quad (4.3.6b)$$

gilt. Das bedeutet schließlich die Einführung einer geeigneten, mit Gl.(4.2.8) zu vergleichenden, Selbstenergie für die Reaktionsmatrix,

$$q_A^{(0)} = P.P. \left\{ \sum_K \frac{|V_{AK}|^2}{E-E_K} \right\} \quad (4.3.7)$$

so daß, für den aktuellen elektronischen Hamiltonoperator, das K - Matrixelement die Form

$$K_{LK} = V_{LA} V_{AK} \left\{ E_K - E_A - \Delta(E_K) \right\}^{-1} \quad (4.3.8)$$

annimmt, während das T - Matricelement so lautet:

$$T_{LK} = V_{LA} V_{AK} \left\{ E_K - E_A - \Delta(E_K) + i\Gamma(E_K) \right\}^{-1} \quad (4.3.9)$$

In Grunde genommen besteht der Unterschied zwischen den zwei Methoden in der Präsenz des imaginären Teil der Selbstenergie. Allerdings, im Fall der adiabatischen Kopplung liefern sie dasselbe Ergebnis (siehe Anhang 4.).

Man kann sich nun fragen welches der zwei Verfahren am besten sei, und inwiefern. Wir wissen, daß die S - Matrix unitär sein sollte; $S_{(T)}$, d.h. die Streumatrix, die mit Hilfe der T - Matrix erhaltbar ist, ist unitär nur, wenn die T - Matricelemente exakt (d.h. mit den exakten Wellenfunktionen) berechnet werden.

Andererseits (vorausgesetzt K ist hermitesch) wird $S_{(K)}$ die Unitaritätsbedingung immer erfüllen, unabhängig von der Form der Wellenfunktionen. Das weist uns darauf hin, daß für Streuprozesse Unitarität und Vollständigkeit keine Synonyme sind. Eine Analyse der damit erhaltenen Ergebnisse wird am Ende des nächsten Abschnitts gebracht.

4.4 VIBRATIONSRELAXATION UND VIBRATIONSLEBENSDAUERN VON ADSORBIERTEN MOLEKÜLEN.

Es kann nun geprüft werden, ob das bisher entwickelte theoretische Schema in der Lage ist, experimentelle Daten wiederzugeben.

Ein typisches Beispiel ist von den Untersuchungen über die vibratorischen Eigenschaften von Molekülen in Wechselwirkung mit einer Oberfläche gegeben. Die Relaxationsprozesse von Molekülen wie z.B. CO, NO oder CO₂ haben in letzter Zeit viel Beachtung gefunden; insbesondere wurde, mit Hilfe von Lasern, das Phänomen der Vibrationsabregung experimentell grundsätzlich untersucht [51,52].

Ein für diese Experimente typischer Aufbau ist in Abb.11 gezeigt. Unter Benutzung eines Lasers werden Kohlenmonoxid - Moleküle vibratorisch angeregt ($v=0 \rightarrow v=2$) und ihre Population durch Messung der Infrarotstrahlung bestimmt. Dann wird Silber auf die Wände der Zelle gedampft, und unmittelbar danach wird die Fluoreszenz, die die Übergänge $v=2 \rightarrow v=1$ und $v=2 \rightarrow v=0$ kennzeichnet, gemessen.

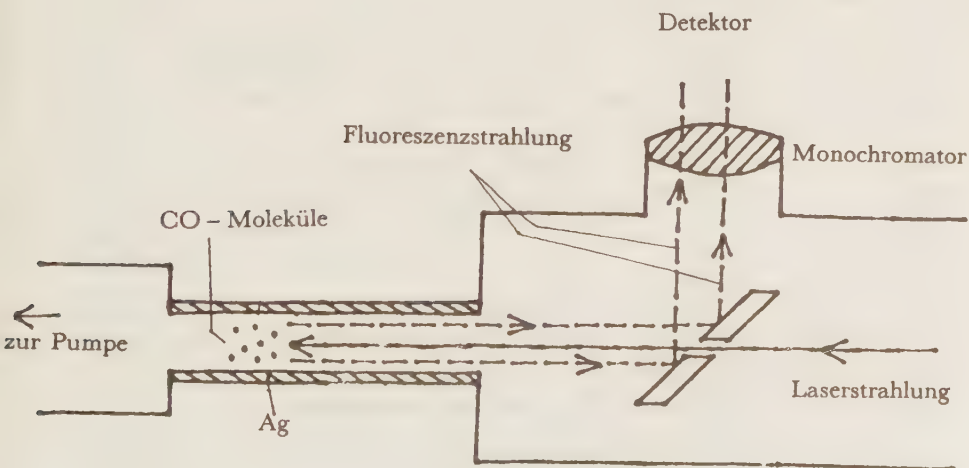


Abb. 11 - Schematische Darstellung des Experiments [51] für die Vibrationsrelaxation von CO - Molekülen.

Aus dem Experiment sind folgenden Schlußfolgerungen ableitbar [51]: es werden Moleküle vibratorisch abgeregt und das hauptsächlich auf Grund von Gas - Oberflächen Wechselwirkungen; als Energieaustauschmechanismus wird die Anregung von Elektron - Loch Paaren in dem Silbersubstrat vorgeschlagen; die Haftwahrscheinlichkeit für CO/Ag ist beträchtlich, und die Relaxation wird als mehrstufiger Prozess angesehen, wobei das Molekül haftet und dann die eigentliche Abregung stattfindet und schließlich Desorption erfolgt.

Wenn das Gasteilchen lange genug an der Oberfläche lokalisiert bleibt, kann die Gesamtabregung ($v = 2 \rightarrow v = 0$) als 'Kaskade' interpretiert werden, indem zuerst der Übergang $v = 2 \rightarrow v = 1$ und dann $v = 1 \rightarrow v = 0$ stattfindet.

Grund genug also unsererseits, für eine Untersuchung des Prozesses. Wir werden ein auf einem sp - Band Metall adsorbiertes CO - Molekül unter die Lupe nehmen, und die Wahrscheinlichkeit bestimmen, daß als Folge der Erzeugung eines Elektron - Loch Paares der Vibrationszustand $v = 2$ in einen stabileren Zustand zerfällt. Auch die Vibrationslebensdauer des adsorbierten Moleküls wird berechnet.

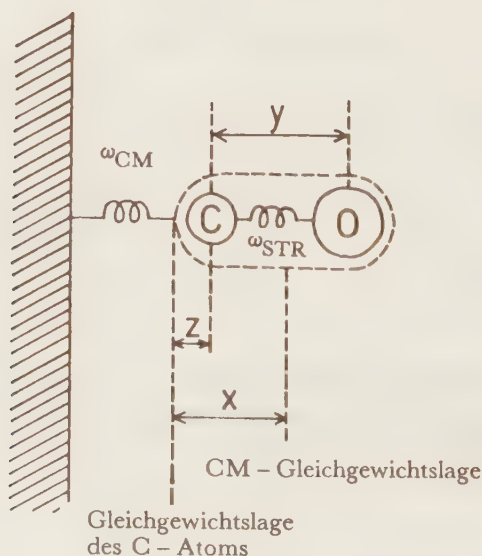


Abb. 12 - Schema eines adsorbierten CO - Moleküls.

Für die Schwerpunktsbewegung des Gasteilchens wird ein harmonischen Oszillator gewählt, d.h.

$$H_{CM} = \omega_{CM} (b^\dagger b + \frac{1}{2}) \quad (4.4.1)$$

wobei $b^\dagger$ und b bosonische Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren sind. Dieser Term beschreibt die harmonische Bewegung (ω_{CM}) des CO in dem Chemisorptionstopf. Die Wellenfunktionen $\Phi(x)$ sind in diesem Fall analytisch sofort erhaltbar und analog zu denen in Gl.(3.4.4) geschilderten, allerdings mit einem anderen θ . Es wird angenommen, daß $\Phi(x)$ der Grundzustand des Oszillators mit ω_{CM} sei. Die Lage ist in Abb.12 dargestellt.

Einsetzen von Gl.(4.4.1) in Gl.(4.1.5) erlaubt uns die Lösung des Problems, vorausgesetzt die Parametrisierung ist vollständig. Die Ergebnisse hängen mit folgenden Parametern zusammen:

Bandbreite $4\alpha = 20$ eV; simuliert grob das sp-Band der Edelmetalle, welches als halbbesetzt betrachtet wird (besetzt bis zu E_F).

$\omega_{STR} = 200$ meV; Streckfrequenz des chemisorbierten CO.

$\omega_{CM} = 30$ meV; Vibrationsfrequenz des chemisorbierten CO.

ϵ_A^0 : energetische Lage des betrachteten Adorbitals in Gleichgewichtspunkt.

Im Fall von CO sind die zwei wichtigsten Adorbitale das besetzte 5σ ($\epsilon_A^0 = -8.5$ eV bezüglich des Fermi-niveaus) und das unbesetzte $2\pi^*$ ($\epsilon_A^0 = 1.5$ eV über E_F).

$V_O(A)$: Kopplungsstärke in Gleichgewichtspunkt (wird in den Rechnungen variiert).

$\epsilon_k = E_F = 0$; Energie des streuenden Elektrons.

γ, λ : Exponentialfaktoren für die Abstandsabhängigkeit. Gl.(4.2.26) stellt die Äquivalenz der zwei fest; deshalb wird $\lambda = 0$ benutzt und γ variiert ($\lambda \neq 0$ würde γ in $\bar{\gamma} = \lambda + \gamma$ abbilden).

Die Grenzfälle sind am Ende des Abschnitts 4.2 diskutiert. Einen Kommentar über Gl.(4.2.27d) sind wir aber noch schuldig. Sie erlaubt einen Einblick in den Zusammenhang zwischen den zwei vibratorischen Bewegungen. Ein großes γ bedeutet eine große Kraft auf die Relativ-Bewegung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Wenn $\omega_{CM} \ll \omega_{STR}$ ist, kann sich der Schwerpunkt unter dem Einfluß der Kraft bewegen und damit die Störung auf die Streckbewegung reduzieren (d.h. verschwindende Inelastizität). Falls andererseits, $\omega_{CM} \gg \omega_{STR}$ gilt, bleibt 'de facto' der Schwerpunkt einfach stehen, und die C-O-Bewegung wird sehr stark gestört (d.h. erhebliche

Abregungswahrscheinlichkeiten).

Das ist zu sehen, indem man das S - Matricelement (4.2.12) für elastische Streuung

$$S_{K_V, K_V} = 1 - 2i \int dy |\Omega_V^{STR}(y)|^2 \int dx |\Omega_O^{CM}(x, y)|^2 \overline{T_A(x)} \quad (4.4.2)$$

betrachtet. Wenn man nun $\gamma \rightarrow \infty$ betrachtet, folgt aus Gl.(4.2.27d)

$$\begin{aligned} S_{K_V, K_V} &= 1 - 2i \int dy |\Omega_V^{STR}(y)|^2 \int dx |\Omega_O^{CM}(x, y)|^2 \cdot \{-iH(x)\} \\ &= 1 - 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dy |\Omega_V^{STR}(y)|^2 \int_0^{+\infty} dx |\Omega_O^{CM}(x, y)|^2 \\ &= 1 - 2(1/2) = 0 \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

Die physikalisch bedeutsamen Werte liegen näher zum ersten Fall ($\omega_{CM}/\omega_{STR} \approx 1/7$), und deshalb bleibt die nicht - adiabatische Übergangswahrscheinlichkeit gering.

Die Abregungswahrscheinlichkeiten für ein CO - Molekül aus dem zweiten vibratorisch angeregten Zustand sind, sowohl für eine T - Matrix - als auch für eine K - Matrixbehandlung, in der Tabelle 1 aufgelistet.

Zuerst ein Kommentar zu den Ergebnissen als Funktion der Art des Adorbitals. Es wird allgemein angenommen, daß in der nicht - adiabatischen Wechselwirkung eines CO - Moleküls das unbesetzte $2\pi^*$ die überwiegende Rolle spielt [31,36,37,53]. Das ist so, weil sich die energetische Lage des Elektronenzustands mit dem Abstand ändert (bei uns ist das durch λ wiedergegeben) und damit auch die Besetzung des Orbitals (das ist das sog. 'harpooning' [53]). Aus der Tabelle erfährt man, daß in diesem Fall die Abregungswahrscheinlichkeit $v=2 \rightarrow v=1$ bis auf 0.01 steigen kann. Andererseits sind ähnliche Werte auch für das besetzte 5σ zu beobachten, nur für andere Kopplungswerte, d.h. abhängig von V_0 sind beide Adorbitale in der Lage, zum Übergang beizutragen.

Eine andere Eigenschaft der Rechnungen ist die geringe Relaxationswahrscheinlichkeit für den $v=2 \rightarrow v=0$ Übergang. Da in den Experimenten sich gerade dieser Übergang als der wichtigste erwiesen hat, läßt sich ausschließen, daß der Prozess in zwei Stufen ablaufen könnte, wobei zuerst der Übergang $v=2 \rightarrow v=1$ stattfindet, und anschließend $v=1 \rightarrow v=0$.

T - MATRIX

	ϵ^0_A [eV]	V_0 [eV]	γ [a.u.]	$P_{2\leftarrow 2}$	$P_{1\leftarrow 2}$	$P_{0\leftarrow 2}$
5σ	- 8.5	5.2	0	1.0	0.0	0.0
			1	.99713	$2.87 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-6}$
			2	.98845	$1.15 \cdot 10^{-2}$	$2.02 \cdot 10^{-5}$
		2.5	1	.99787	$3.40 \cdot 10^{-4}$	$1.48 \cdot 10^{-7}$
			2	.99089	$1.39 \cdot 10^{-3}$	$2.44 \cdot 10^{-6}$
2π^*	1.5	2.5	1	.99396	$9.60 \cdot 10^{-4}$	$4.17 \cdot 10^{-7}$
			2	.98020	$3.85 \cdot 10^{-3}$	$6.43 \cdot 10^{-6}$
		0.9	1	.99800	$2.01 \cdot 10^{-3}$	$4.61 \cdot 10^{-7}$
			2	.98613	$1.38 \cdot 10^{-2}$	$7.04 \cdot 10^{-6}$

K - MATRIX

	ϵ^0_A [eV]	V_0 [eV]	γ [a.u.]	$P_{2\leftarrow 2}$	$P_{1\leftarrow 2}$	$P_{0\leftarrow 2}$
5σ	- 8.5	5.2	0	1.0	0.0	0.0
			1	.99721	$2.79 \cdot 10^{-3}$	$1.19 \cdot 10^{-6}$
			2	.98853	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$1.62 \cdot 10^{-5}$
		2.5	1	.99966	$3.40 \cdot 10^{-4}$	$1.48 \cdot 10^{-7}$
			2	.99861	$1.39 \cdot 10^{-3}$	$2.39 \cdot 10^{-6}$
2π^*	1.5	2.5	1	.99906	$9.41 \cdot 10^{-4}$	$4.17 \cdot 10^{-7}$
			2	.99633	$3.66 \cdot 10^{-3}$	$6.56 \cdot 10^{-6}$
		0.9	1	.99792	$2.08 \cdot 10^{-3}$	$4.69 \cdot 10^{-7}$
			2	.98750	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$7.66 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 1 - Vibrationsrelaxationswahrscheinlichkeiten für adsorbiertes CO auf einem sp - band Metall.
 $(\epsilon_k = E_F = 0; \omega_{CM} = 30 \text{ meV}; \omega_{STR} = 200 \text{ meV}; \alpha = 5 \text{ eV}).$

Wenn man die T-Matrixelemente mit denen, die aus der K-Matrixbehandlung herauskommen, vergleicht, ist eine ziemlich gute Übereinstimmung in den Übergangswahrscheinlichkeiten sofort zu erkennen. Nur die elastischen Beiträge sind manchmal unterschiedlich, da im zweiten Fall die Bedingung der Unitarität erfüllt sein muß. Das weist darauf hin, daß in diesem Zusammenhang die Reaktionsmatrixformulierung lediglich eine 'kosmetische' Rolle spielt.

Deswegen werden wir weiterhin die durchsichtigere T-Matrix bevorzugen, um auch aus der Schwäche der Behandlung nützliche Auskünfte zu gewinnen.

Es ist nun möglich, die Vibrationslebensdauern des adsorbierten Moleküls abzuschätzen, indem man erkennt, daß sie mit den Übergangsraten eng zusammenhängt. In der Tat gilt:

$$\tau_{CO}^{-1} = R_{CO} \quad (4.4.4)$$

wobei R_{CO} von dem Ausdruck

$$R_{CO} = R_{1 \leftarrow 2} + R_{0 \leftarrow 2} \quad (4.4.5)$$

gegeben ist, und $R_{1 \leftarrow 2}$ sowie $R_{0 \leftarrow 2}$ ihrerseits aus Gl.(3.8.1) und (3.8.2) zu erhalten sind. Das bedeutet angesichts der Übergangswahrscheinlichkeiten, daß R_{CO} im wesentlichen von $R_{1 \leftarrow 2}$ bestimmt wird.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in diesem Fall $B_k(T_s) = 1$ ist, kann

$$R_{CO} = \sigma \sum_{k,l} u_k g_k P_{1 \leftarrow k2} = \frac{1}{4} \sigma \cdot g_{exc} \cdot \bar{u}_{exc} \cdot \bar{P}_{1 \leftarrow 2} \quad (4.4.6)$$

geschrieben werden, wobei σ die Fläche der Oberflächen-Einheitszelle ist, $P_{1 \leftarrow k2}$ die elektronische Übergangswahrscheinlichkeit wie aus Gl.(3.8.1) und (3.4.13), $\bar{u}_{exc}$ und $\bar{g}_{exc}$ die mittlere Geschwindigkeit bzw. die Zustandsdichte der für den Prozess verfügbaren Elektronen darstellen, und schließlich $\bar{P}_{1 \leftarrow 2}$ dem Mittelwert der Übergangswahrscheinlichkeiten entspricht [54,58].

Wir haben also ein Band (siehe Abb.8) mit einer Breite von 20 eV, das halb gefüllt ist (bis zu E_F), und die elektronische Zustandsdichte ist durch Gl.(4.2.16) gegeben. Auf Grund der Energieerhaltung können nur Elektronen in einem Bereich von $\hbar\omega_{STR}$ unter E_F zum Prozess beitragen.

Die Größe g_{exc} ist deshalb:

$$g_{exc} = \frac{\int_{exc} d\epsilon \rho(\epsilon)}{\int_{BAND} d\epsilon \rho(\epsilon)} = \frac{\int_{-\hbar\omega_{STR}}^0 d\epsilon \rho(\epsilon)}{\int_{-2\alpha}^0 d\epsilon \rho(\epsilon)} \quad (4.4.7)$$

Einsetzen von Gl.(4.2.16) bringt

$$\int_{-2\alpha}^0 d\epsilon \rho(\epsilon) = \frac{2}{\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} d\theta \sin^2 \theta = \frac{1}{2} ;$$

$$\int_{-\hbar\omega_{STR}}^0 d\epsilon \rho(\epsilon) = \frac{2}{\pi} \int_{\pi/2}^{\arccos(-\hbar\omega_{STR}/2\alpha)} d\theta \sin^2 \theta = 0.01273$$

so daß $g_{exc} = 2.546 \cdot 10^{-2}$ [Elektronen pro Volumeneinheit], wobei die Werte $\alpha = 5$ eV und $\hbar\omega_{STR} = 0.2$ eV eingesetzt worden sind. Die anregbaren Elektronen liegen praktisch am Fermineveau, d.h.

$$\bar{E}_{kin} \simeq E_{kin}(E_F) = 10 \text{ eV} = 0.3675 \text{ a.u.}$$

SYSTEM	LEBENSDAUERN [$\times 10^{-12}$ s]	QUELLE
CO/Ru(001)	1.5	[57]
CO/Cu(100)	3.5	[57]
CO/Cu(100) (THEORIE)	1.3	[56]
THEORIE	1.8	[37]
THEORIE	2.2	[54]

Tabelle 2 - Theoretische und experimentelle Vibrationslebensdauern für adsorbierte CO - Moleküle im Fall von verschiedenen Substraten.

und

$$\bar{u}_{exc} = \sqrt{2E_{kin}} \approx 0.8573 \text{ a.u.} = 1.87 \cdot 10^{16} \text{ Å/s}$$

Im Fall von Ag(110) beträgt die Fläche σ der Oberfläche – Einheitszelle $\sigma = (7.7244)^2/\sqrt{2}$ bohr. Wenn man für $\bar{P}_{1 \leftarrow 2}$ einen Wert von 0.01 annimmt, dann ergibt sich nach Gl.(4.4.6) für die Lebensdauer [54]:

$$\tau_{co} \approx 2.17 \cdot 10^{-12} \text{ s} \quad (4.4.8)$$

Dieses Ergebnis ist sowohl mit anderen theoretischen Abschätzungen nicht – adiabatischer Übergänge von CO – Molekülen auf Metalloberflächen [37,55,56] als auch mit experimentellen Beobachtungen für die Systeme CO/Cu(100) und CO/Ru(001) [57] vergleichbar. Die Lage ist in der Tabelle 2 dargestellt und zeigt, wie ähnlich die verschiedenen Ergebnisse sind.

4.5 VIBRATIONSRELAXATION VON STREUENDEN MOLEKÜLEN.

Im letzten Abschnitt wurde der Fall eines an einer Oberfläche adsorbierten Moleküls betrachtet. In diesem Abschnitt wollen wir versuchen etwas über vibratorische Abregungen von ungebundenen streuenden Teilchen zu lernen. Der Hamiltonoperator H_{CM} sollte also die freie Translation des Moleküls wiedergeben, und das ist analytisch möglich, indem ein WELLENPAKET gebildet wird, so daß die zugehörigen Wellenfunktionen durch den Ausdruck

$$\phi(x) = N \int_{p-\Delta p}^{p+\Delta p} dk \sin(kx) \quad (4.5.1)$$

dargestellt werden, wobei p der Impuls des Pakets, Δp seine Variation und N die Normierungskonstante sind. Das normierte $\Phi(x)$ nimmt schließlich (siehe Anhang 5.) die Form an:

$$\phi(x) = \frac{2}{(\pi \Delta p)^{1/2}} \sin(\Delta p \cdot x) \frac{\sin(px)}{x} \quad (4.5.2)$$

In Abb.13 sind ein paar von diesen Schwerpunkt – Wellenfunktionen als Funktion des Abstands für verschiedene kinetische Energien gezeigt.

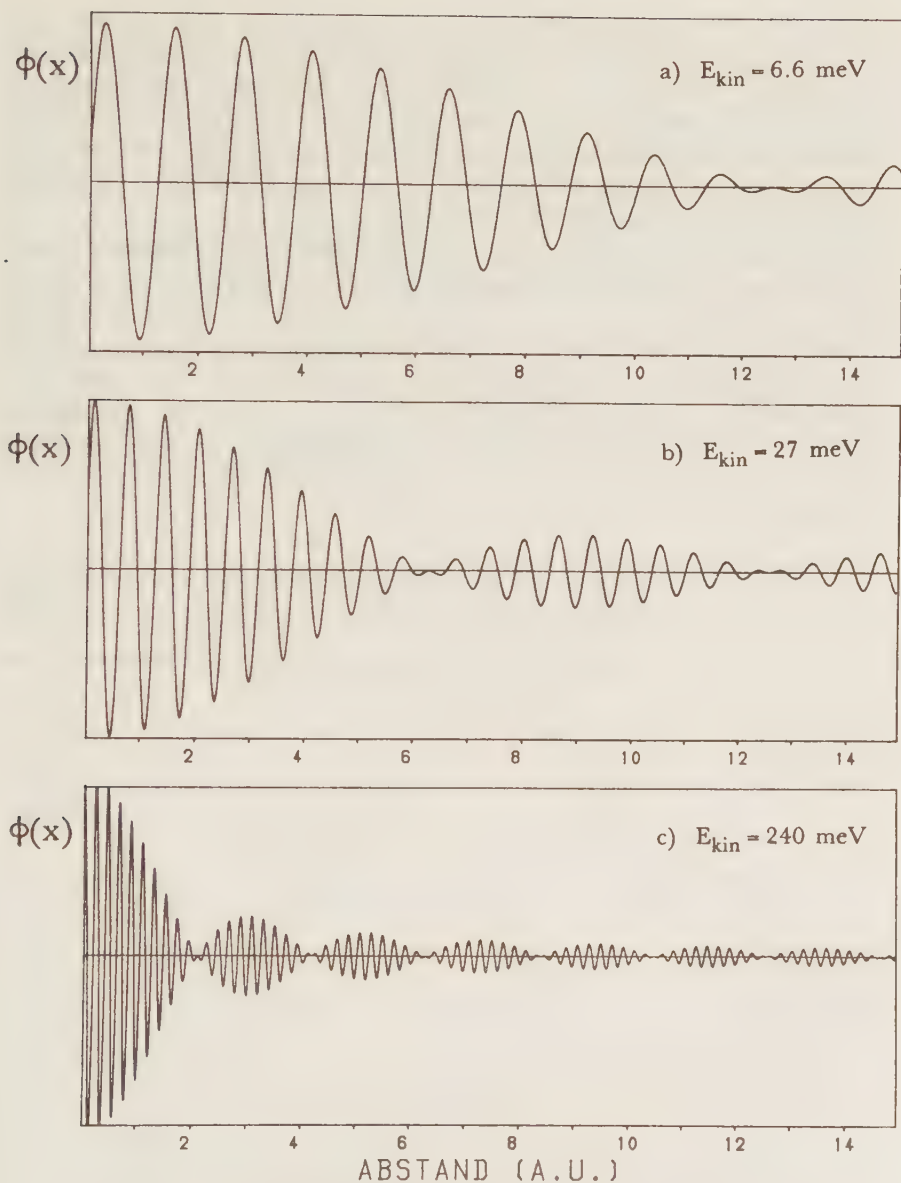


Abb. 13 - CM - Wellenfunktionen als Funktion des Molekül - Oberflächen Abstands, für verschiedene kinetische Energien des Wellenpakets ($\Delta p/p = 0.05$).
a) $E_{\text{kin}} = 6.6 \text{ meV}$; b) $E_{\text{kin}} = 27 \text{ meV}$; c) $E_{\text{kin}} = 240 \text{ meV}$.

Wenn man nun, in Bezug auf den Abschnitt 4.4, den Rest der Modellierung unverändert läßt, so ist es möglich, die Relaxation des angeregten vibratorischen Zustands eines streuenden Molekuls zu berechnen. Wir haben also elastische Streuung bezüglich der CM-Bewegung (d.h. die kinetische Energie E_{kin} des Wellenpakets ändert sich während der Streuung nicht) und eventuelle Inelastizität in der Streckbewegung.

Für eine bestimmte Parametrisierung wurde dann die Abregungswahrscheinlichkeit $P_{1 \leftarrow 2}$ als Funktion von E_{kin} berechnet. Das Ergebnis ist in Abb.14 zu sehen.

Andererseits, da das Molekül sich bewegt und die CM-Bewegung durch einen ungebundenen Zustand dargestellt wird, können wir außer der 'elektronischen Übergangswahrscheinlichkeit' $P_{\mu \leftarrow \nu}$, auch den Abregungsprozess angesichts der Streuung des Teilchens charakterisieren. Dies geschieht, indem die Verzweigungsquotienten (siehe Abschnitt 3.8) eingeführt werden, so daß z.B. laut Gl.(3.8.3) gilt :

$$\pi_{1 \leftarrow 2} = R_{1 \leftarrow 2} / (R_{2 \leftarrow 2} + R_{1 \leftarrow 2} + R_{0 \leftarrow 2}) \quad (4.5.3)$$

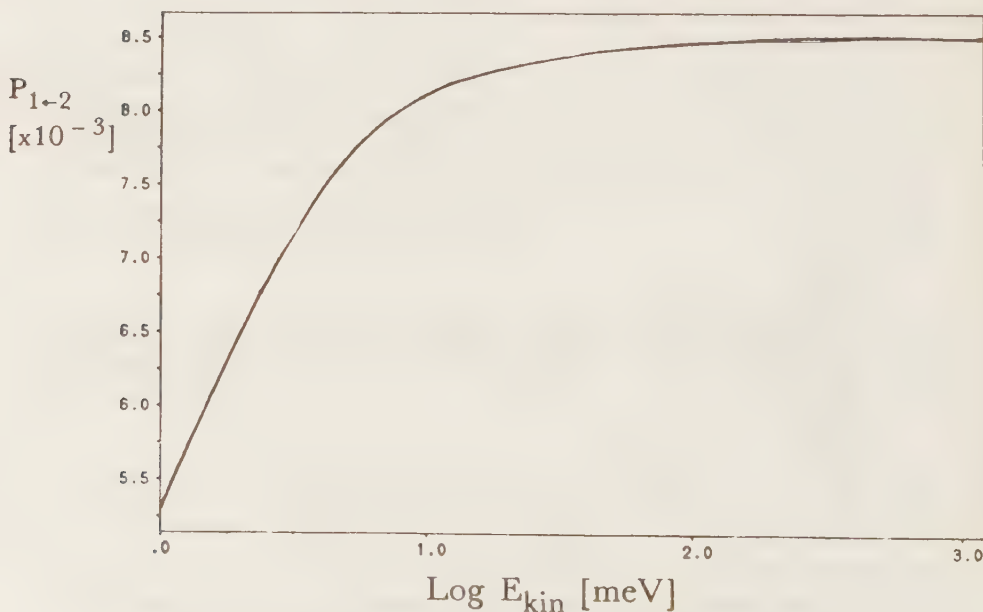


Abb. 14 - Abregungswahrscheinlichkeiten $P_{1 \leftarrow 2}$ als Funktion der kinetischen Energie (2π -Orbital; $\epsilon_A(0) = 1.5$ eV; $V_0 = 0.9$ eV; $\alpha = 5$ eV; $\gamma = 2$ a.u.; $\lambda = 0$)

Über die Art und Weise, wie die vibratorisch inelastischen Übergangsraten berechnet werden, haben wir im letzten Abschnitt geschrieben; nun sollte man die elastische Rate explizit darstellen.

Gl.(3.8.4) ist selbstverständlich gültig, nur ist in diesem besonderen Fall die Form von $V_{\text{STAT}}(x)$ nicht relevant, da die CM-Wellenfunktionen nicht mittels der 'kubischen-Spline-Interpolation' berechnet werden, sondern quasi als Ansatz analytisch bekannt sind. Das bedeutet, daß die Größe b (Abstand zwischen dem Adsorptionsminimum und dem klassischen Umkehrpunkt) unbestimmt ist. Wir werden sie durch b^* , den mittleren Weg den das Molekül unter dem Einfluß der Kopplung $V_{\text{AK}}(z)$ durchläuft, ersetzen. Da der Schwerpunkt elastisch streut, ist dieser Abstand $b^* = 2(2/\gamma)$, wobei $2/\gamma$ die Entfernung ist, bei der $V(z) = V_0 \exp[-\gamma z/2]$ sich um einem Faktor e reduziert.

Die elastische Rate ist also von dem Ausdruck

$$R_{2 \leftarrow 2} = \frac{\hbar P}{4M} P_{2 \leftarrow 2} \quad (4.5.4)$$

gegeben. Einsetzen in Gl.(4.5.3) führt zu den Ergebnissen von Abb.15 für den Verzweigungsquotient $\Pi_{1 \leftarrow 2}$ als Funktion von E_{kin} .

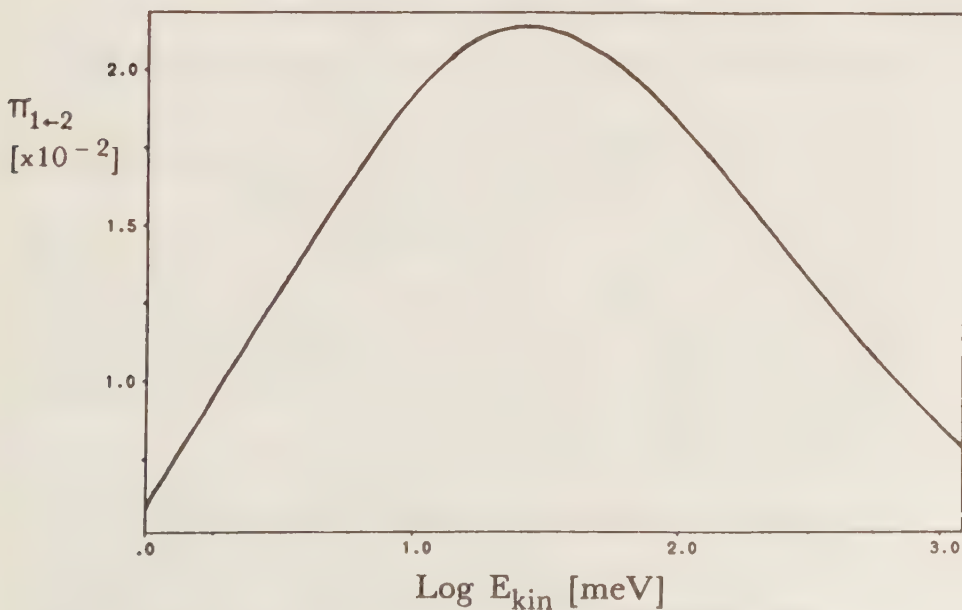


Abb. 15 - Verzweigungsquotient $\Pi_{1 \leftarrow 2}$ als Funktion der kinetischen Energie. Parametrisierung wie bei Abb.14.

Die zwei Abregungswahrscheinlichkeiten, die wir 'elektronische' ($P_{1\leftarrow 2}$) und 'direkte' ($\Pi_{1\leftarrow 2}$) nennen, können nun verglichen werden. Betrachten wir zuerst die elektronische Relaxation: für $E_{\text{kin}} \rightarrow 0$ folgt $P_{1\leftarrow 2} \rightarrow 0$; das ist verständlich, da $P_{1\leftarrow 2} \propto E_{\text{kin}}$ ist (Transmissionsproblem). Wenn $E_{\text{kin}} \rightarrow \infty$, $P_{1\leftarrow 2} \rightarrow \text{const}$; dies liegt daran, daß die Abregungswahrscheinlichkeit proportional zum Integral über das Produkt der CM - Wellenfunktionen mit der Kopplung $V(z)$ ist. Wie in Abb.13 zu sehen ist, führt eine Steigerung von E_{kin} zu einem immer mehr 'verdichteten' Wellenpaket und deshalb letztlich einem konstanteren Wert dieses Integrals.

Was die Verzweigungsquotienten angeht, wissen wir, daß $R_{\text{CO}} \propto E_{\text{kin}}$ ist, während (siehe Gl.(4.5.4)) $R_{2\leftarrow 2} \propto (E_{\text{kin}})^{-1/2}$ ist. Für $E_{\text{kin}} \rightarrow 0$, $\Rightarrow R_{\text{CO}} \rightarrow 0$ schneller als $R_{2\leftarrow 2}$ und deshalb $\Pi_{1\leftarrow 2} \rightarrow 0$. Bei Erhöhung von E_{kin} sättigt R_{CO} schließlich, während $R_{2\leftarrow 2}$ weiterhin proportional zur Wurzel von E_{kin} ansteigt. Dies führt zu einem Maximum in den Verzweigungsquotienten. Im Fall von großen kinetischen Energien ist das Teilchen zu schnell und bleibt eine zu kurze Zeit im 'aktiven Bereich' um relaxieren zu können. Das ist zu sehen, indem für $E_{\text{kin}} \rightarrow \infty$ gilt $R_{\text{CO}} \rightarrow \text{const}$ und $R_{2\leftarrow 2} \rightarrow \infty$, d.h. $\Pi_{1\leftarrow 2} \rightarrow 0$ ($\propto E_{\text{kin}}^{-1/2}$).

4.6 VIBRATIONSANREGUNG VON STREUENDEN MOLEKÜLEN.

Vibratorische Anregungsprozesse bei Streuung wurden in den letzten Jahren als Werkzeug für die Untersuchung von Energieübertragsmechanismen bei Gas - Oberflächen Streuprozessen benutzt [34,35,59 - 62].

Unter Anwendung von Molekularstrahl - Techniken ist die Messung der gestreuten Moleküle sowohl bezüglich ihrer Winkel - und Geschwindigkeitsverteilung als auch bezüglich ihrer vibratorischen oder rotatorischen Zustände möglich. Ein für diese Flugzeit - Experimente typische experimentelle Aufbau ist in Abb.16 gezeigt. Als Quelle für die Molekularstrahlen wird eine Überschallquelle benutzt, die beim großen Drücken arbeitet und eine schmale Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle sichert.

Die Moleküle laufen in Richtung Oberflächenprobe, die sich in einer UHV - Kammer befindet. Die gestreuten Gasteilchen werden dann in einem Zweiphotonen - Ionisierungskammer detektiert und die Flugzeitverteilung bestimmt.

Eine ganz wichtige Beobachtung wurde für das System NO/Ag(111) gemacht [35]: diese Arbeit zeigt zum ersten Mal das Phänomen der direkten

Vibrationsanregung eines Gasmoleküls in Wechselwirkung mit einer Metalloberfläche, wobei der Energieübertrag während einer einzigen Kollision stattfindet. Die Moleküle sind am Anfang im vibratorischen Grundzustand $v=0$. Nach der Streuung ist es möglich, daß sie Energie gewonnen haben und diese in einer Anregung der Streckbewegung zu finden ist.

Aus dem Experiment kann man das Verhältnis der zurückkommenden NO-Moleküle in den Zuständen $v=0$ bzw. $v=1$ messen. Dabei sieht man, wie diese Vibrationsanregungen grundsätzlich von Substrattemperatur (T_s) und translatorischer Energie des Moleküls (E_{kin}) abhängig sind. Die Temperaturabhängigkeit ist in dem Arrheniusplot von Abb.17 zu sehen, der zeigt, daß unabhängig von E_{kin} , die Anregungswahrscheinlichkeit einem Gesetz der Form $\exp[-E_{akt}/k_B T_s]$ (wobei E_{akt} die Aktivierungsenergie des Prozesses und k_B die Boltzmannsche Konstante ist) folgt. Aus der Steigung der Kurven ist eine Schätzung des Faktors E_{akt} möglich, und es ergibt sich, daß $E_{akt} \approx \omega_{STR}$ ist.

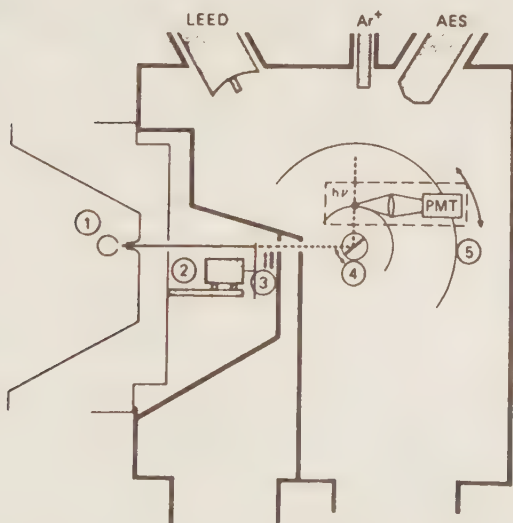


Abb. 16 - Experimentelle Anordnung für die Messung von Vibrationsanregungen bei Gas-Oberflächen-Streuung [2].

1): Quelle des Molekularstrahls; 2) und 3): Kontrollgeräte; 4) Kristalloberfläche; 5): Detektor.

LEED-, Ar^+ - und AES-Geräte sind verfügbar um Ordnung und Sauberkeit der Probe nachzuprüfen.

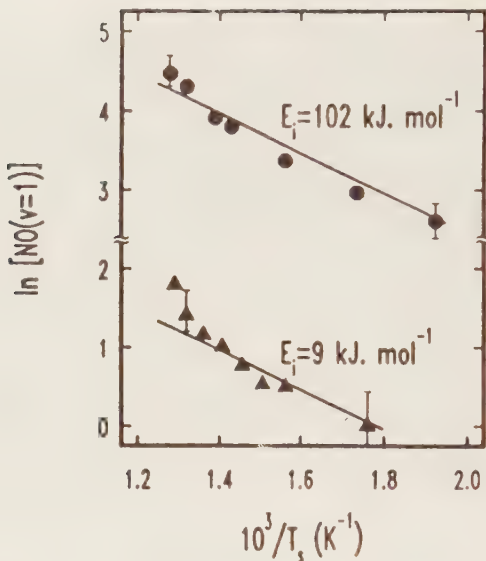


Abb. 17 - Auswirkung der Substrattemperatur auf das $\text{NO}(v=1)/\text{NO}(v=0)$ Streuverhältnis [35]. Die oberen Daten wurden mit einer einkommenden Energie von $\sim 1 \text{ eV}$ ($1 \text{ kJ mol}^{-1} \sim 10 \text{ meV}$) erhalten, während die unteren mit $E_{\text{kin}} \sim 90 \text{ meV}$ aufgenommen wurden.

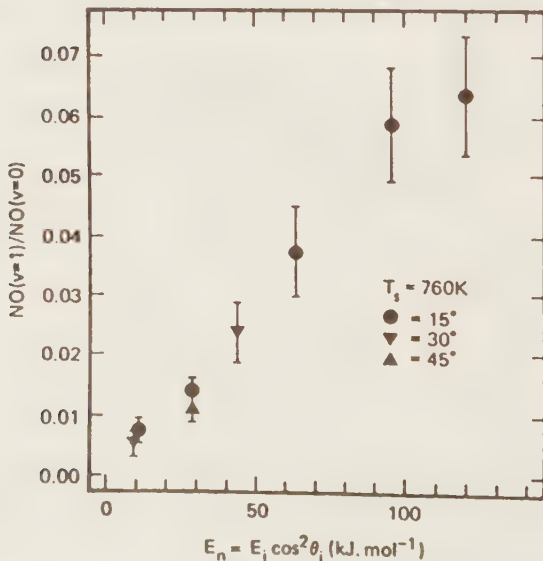


Abb. 18 - Anregungswahrscheinlichkeit als Funktion von E_{kin} des Moleküls für eine Substrattemperatur $T_s = 760 \text{ K}$ und verschiedenen Einfallswinkeln [35].

Die Änderung der Vibrationsanregung als Funktion der Energie der einkommenden Moleküle ist in Abb.18 gezeigt. Man kann ein fast lineares Verhalten beobachten, wobei unabhängig vom experimentellen Fehler und dem Einfallswinkel, Anregungswahrscheinlichkeiten bis zu etwa 0.05 für $E_{\text{kin}} \approx 1 \text{ eV}$ zu beobachten sind. Anregungen nach höheren, vibratorischen Zuständen sind für diese experimentellen Bedingungen vernachlässigbar (z.B. $\text{NO}(v=2)/\text{NO}(v=0) \leq 5 \cdot 10^{-3}$).

Eine erste wichtige Schlußfolgerung, die die Autoren ziehen, ist, daß die Vibrationsanregung dem direkten Inelastizitätsprozess zugeschrieben werden muß, und nicht dem 'trapping - desorption' - Prozess. Das ist daran zu schließen, daß die Winkelverteilung der von der Oberflächen zurückgestreuten Moleküle nicht zu Oberflächennormale symmetrisch sondern vorwärtsgerichtet ist. Für das adsorbierte Teilchen kann das nicht der Fall sein, da es keinen 'Gedächtnis - Effekt' zeigen kann.

Nach dem, was bisher in diesem Abschnitt gesagt worden ist, kann die Anregungswahrscheinlichkeit in der Faktorisierung

$$P(E, T_s) \propto f_1(E) f_2(T_s) \propto E \cdot \exp[-\omega_{\text{STR}}/k_B T_s] \quad (4.6.1)$$

geschrieben werden. Das bedeutet eine starke Abhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeiten von der Substrattemperatur und eine Aktivierungsenergie, die der NO - Streckvibration gleich ist. Über die möglichen Energieaustauschmechanismen haben wir schon geredet; in diesem Fall scheint die Abregung von Elektron - Loch Paaren im Metall wahrscheinlicher als Vielphononenprozesse zu sein. Dies könnte ein experimentelles Werkzeug sein, das in der Lage ist, zwischen elektronischen und phononischen Anregungen zu unterscheiden. Im Folgenden werden wir eine theoretische Untersuchung dieses Phänomens durchführen.

Wir betrachten dann ein CO - Molekül in Wechselwirkung mit einem sp - Band - Metall. Für unsere qualitative Modelluntersuchung ist der einzige Unterschied zwischen NO und CO die Masse des Moleküls (30 a.u. für NO und 28 a.u. für CO). Eine so geringe Abweichung des Wertes hat aber (wie in nächsten Abschnitt zu sehen sein wird) praktisch keinen Einfluß auf die Ergebnisse, so daß wir unsere Resultate mit den experimentellen Werten von NO/Ag(111) vergleichen können.

Die Parametrisierung ist ähnlich wie die von Abschnitt 4.4 und lautet:

$\epsilon_A(z)$ wie Gl.(4.2.22).

$V_{Ak}(z)$ wie Gl.(4.2.21).

Bandbreite $4a = 20$ eV.

$(\gamma - \lambda) = 1.5$ a.u.

ϵ_A^0 : -8.5 eV für 5σ ; 4.0 eV für das $2\pi^*$.

$V_O(A) = 225$ meV.

$\omega_{STR} = 260$ meV.

Da hier streuende Teilchen betrachtet werden, hat die Streckfrequenz des CO-Moleküls den Wert des Gasphasen-Zustands von 260 meV (statt 200 meV), und ändert sich auch nicht im Fall der Adsorption. Das ist eine Schwäche dieses Modell, das, wie schon erwähnt, zu einer Unterschätzung der Anregungswahrscheinlichkeiten führen kann.

Die Rechnungen werden in einer T-Matrix-Formulierung durchgeführt. Für die Schwerpunktsbewegung des Gasmoleküls haben wir den Hamiltonoperator

$$H_{CM}(X) = T_N(X) + V_{STAT}(X) \quad (4.6.2)$$

dessen Eigenfunktionen mit Hilfe der im Abschnitt 3.7 eingeführten kubischen-Spline-Interpolation berechnet werden. Dafür muß man die Potentialenergiekurve explizit ausdrücken; wir haben die Form

$$V_{STAT}(X) = U_1(X) + U_2(X) \quad (4.6.3)$$

benutzt [63], wobei gilt:

$$U_1(X) = U_0 \{ e^{-2\beta X} - 2e^{-\beta X} \} \quad (4.6.4)$$

$$U_2(X) = - \frac{c_3 e^{-\eta/(X-\xi)}}{(X-\xi)^3} \quad (4.6.5)$$

$U_1(X)$ ist ein Morsepotential, das die kurzreichweitige Wechselwirkung mit der Oberfläche beschreibt. U_0 kennzeichnet die Topftiefe des Potentials und ist in unserem Fall 110 meV; β ist der Parameter, der zusammen mit U_0 die Vibrationsfrequenz ω_{CM} des adsorbierten Moleküls und den repulsiven Teil

des Potentials bestimmt. Wir benutzen $\beta = 1$ a.u., das einen $\omega_{\text{CM}} = 15$ meV entspricht.

$U_2(x)$ ist der langreichweitige van der Waals (vdW) - Anteil, der aus Fluktuationen in der Dipol - Dipol Wechselwirkung entsteht. Der exponentielle Faktor vermeidet die Singularität des vdW - Potentials für $x = \xi$. C_3 beschreibt die Stärke der langreichweitigen Wechselwirkung. Wenn die Polarisierbarkeit des CO - Moleküls ($2.6 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ [64]) benutzt wird, erhält man dann $C_3 = 10.8 \text{ meV nm}^3$, was typischen Werte für Physisorption auf Metalloberflächen entspricht [65]. $\eta = 3.5$ a.u. ist der cut - off - Parameter für das vdW - Potential. ξ seinerseits kennzeichnet die Lage der Singularität im vdW - Potential; hier ist $\xi = 2.67$ a.u.

Wir haben also folgendes Bild: ein Gasmolekül (am Anfang im vibratorischen Grundzustand $v = 0$) fliegt mit einer translatorischen Energie $E_{\text{kin}}(i)$ in Richtung einer Metalloberfläche, die eine Substrattemperatur T_s besitzt. Da hier, im Gegensatz zu bisherigen Abschnitten, $T_s > 0$ sein kann, sind nach der Wechselwirkung folgenden Fälle möglich:

A: vibratorisch elastische Streuung ($v_i = 0$, $v_f = 0$); der vibratorische Zustand des Moleküls bleibt ungestört. Dieser Fall kann so unterteilt werden:

A1: voll elastisch ($E_{\text{kin}}(f) = E_{\text{kin}}(i)$), d.h. auch der translatorische Zustand ändert sich nicht.

A2: direkt inelastisch: eine bestimmte Menge kinetischer Energie kann verloren gehen (Energieverlust; $0 < E_{\text{kin}}(f) < E_{\text{kin}}(i)$) oder, für $T_s > 0$, kann das Teilchen, aus der Rekombination von Elektron - Loch Paaren im Metall, translatorische Energie aufnehmen (Energiegewinn; $E_{\text{kin}}(f) > E_{\text{kin}}(i)$).

A3: sticking ($E_{\text{kin}}(f) < 0$); der Energieverlust ist so groß, daß das Molekül von der Oberfläche eingefangen wird.

B: vibratorisch inelastische Streuung ($v_i = 0$, $v_f = 1$); während der Wechselwirkung mit dem Festkörper gewinnt das Molekül genug vibratorische Energie, um in den ersten angeregten Zustand überzugehen. Hier ist folgende Unterteilung möglich:

B1: vibratorisch direkt inelastisch: beinhaltet alle mögliche Endzustände mit $E_{\text{kin}}(f) > 0$.

B2: vibratorisch unterstütztes Sticking: das Teilchen bleibt an der Oberfläche in dem ersten angeregten Zustand eingefangen.

Im Prinzip wäre es auch möglich, weitere Anregungen ($v_f = 2, 3, \dots$) in der Streckbewegung zu berechnen. Das würde aber, technisch gesehen, zu viel Rechenzeit in Anspruch nehmen, und wäre auch nicht so sinnvoll, da der

Vergleich mit dem Experiment nicht praktikierbar ist (es wird nur eine obere Grenze von $5 \cdot 10^{-3}$ für die Anregung $v = 0 \rightarrow v = 2$ angegeben).

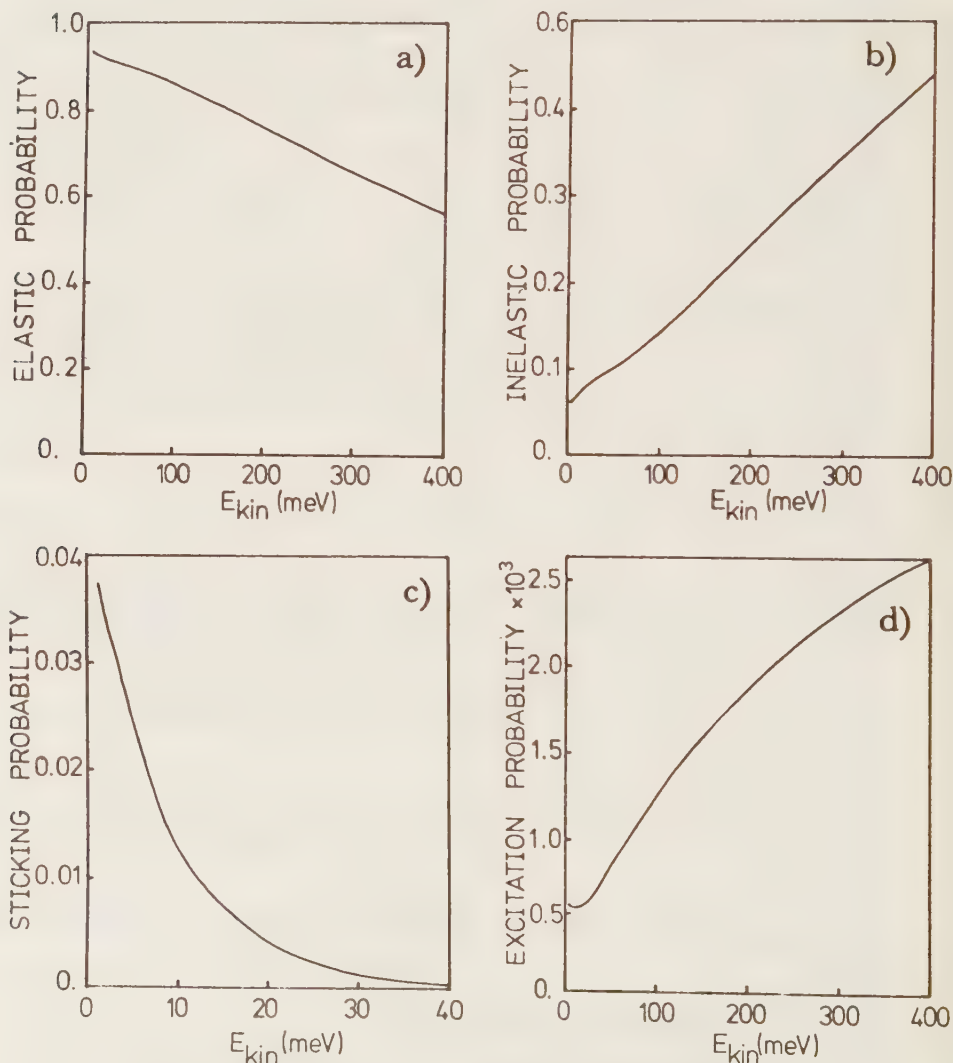


Abb. 19 - Verzweigungsquotienten - a) elastisch, b) gesamt - inelastisch, c) Haftkoeffizient und d) vibratorische Anregung - als Funktion der einkommenden kinetischen Energie für eine Substrattemperatur $T_s = 760$ K. (2π - Orbital; $\epsilon_A(0) = 4$ eV; $V_0 = 0.225$ meV; $\alpha = 5$ eV; $(\gamma - \lambda) = 1.5$ a.u.; $\omega_{\text{STR}} = 260$ meV; $U_0 = 110$ meV; $\beta = 1$ a.u.)

Für die Verzweigungsquotienten wird die folgende Nomenklatur verwendet:
ELASTISCH: Kanal A1.

HAFTKOEFFIZIENT: Kanäle A3 + B2. Er besteht aus einem Teil (in B2 beinhaltet), der mit T_s direkt verbunden ist, und einem anderen (A3), für den das nicht der Fall ist.

GESAMT(DIREKT)INELASTISCH: Kanäle A2 + B1, d.h. es wird hier zwischen den verschiedenen vibratorischen Zuständen nicht unterschieden.

VIBRATORISCHE ANREGUNG: Kanal B1.

Im Fall einer Substrattemperatur von 760 K (dieselbe wie in dem Experiment [35]) sind die resultierenden Wahrscheinlichkeiten (Verzweigungsquotienten) als Funktion von $E_{kin}(i)$ in den Plots von Abb.19 zu sehen.

In Abb.19a ist die Wahrscheinlichkeit für elastische Streuung und in Abb.19b die Wahrscheinlichkeit relativ zur gesamten inelastischen Streuung wiedergegeben. In Abb.19c ist zu sehen, wie die gesamte Haftwahrscheinlichkeit mit steigendem E_{kin} rasch gegen Null geht. Das ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen [35]. Schließlich zeigt Abb.19d das Verhalten der Anregungswahrscheinlichkeit ($v=0 \rightarrow v=1$). Das ist mit Abb.18 zu vergleichen, und zeigt denselben Trend wie im Experiment, d.h. steigende Anregung mit der einkommenden kinetischen Energie.

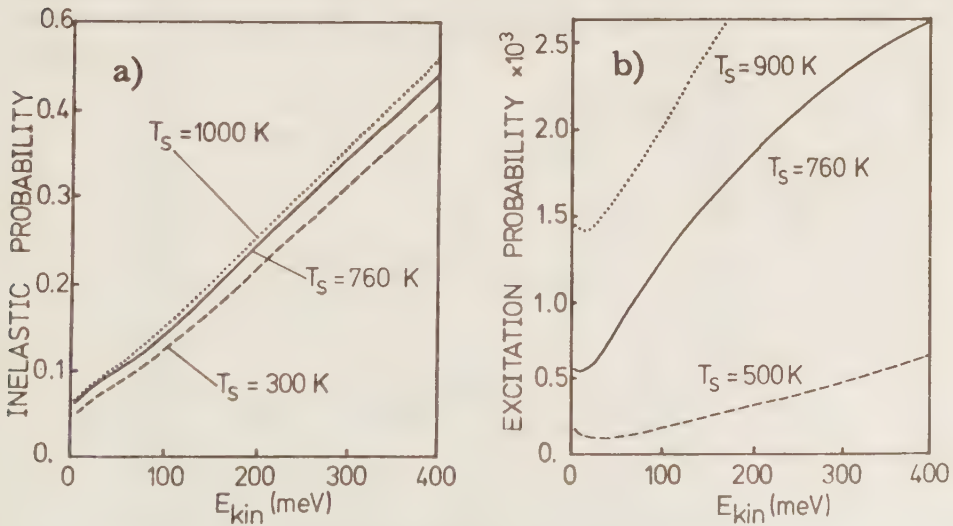


Abb. 20 - Einfluß der Substrattemperatur T_s auf a) die gesamt - inelastische Wahrscheinlichkeit und b) die vibratorische Anregungswahrscheinlichkeit. Übrige Parametrisierung wie bei Abb.19.

Eine kritische Analyse dieser Ergebnisse wird im Folgenden gemacht. Zuerst aber möchten wir weitere Resultate der Rechnung vorstellen.

Die Verzweigungsquotienten sind von T_s abhängig (siehe Gl.(3.8.2) und Gl.(3.8.3)). Dieser Parameter wurde deshalb variiert; seine Wirkung auf die Gesamt - inelastische - bzw. Anregungswahrscheinlichkeit ist in Abb.20 geschildert. Noch deutlicher wird die Abhängigkeit des Anregungsprozesses von der Substrattemperatur in Abb.21 dargestellt, wo ein Arrheniusplot von $\Pi_{1 \leftarrow 0}$ als Funktion von T_s bzw. $(T_s)^{-1}$ für zwei verschiedene einkommende E_{kin} gezeigt ist. Aus der Steigung der sich ergebenden Kurven ist es möglich die Aktivierungsenergie des Prozesses zu bestimmen. Der rauskommende Wert von 260 meV entspricht der Vibrationsanregungsenergie ω_{STR} des Modells. Dasselbe Verhalten wurde experimentell bewiesen (siehe Abb.17), auch wenn die Abweichungen von der Geraden, die für höhere Temperaturen auftreten, mit dem Modell nicht erklärbar sind.

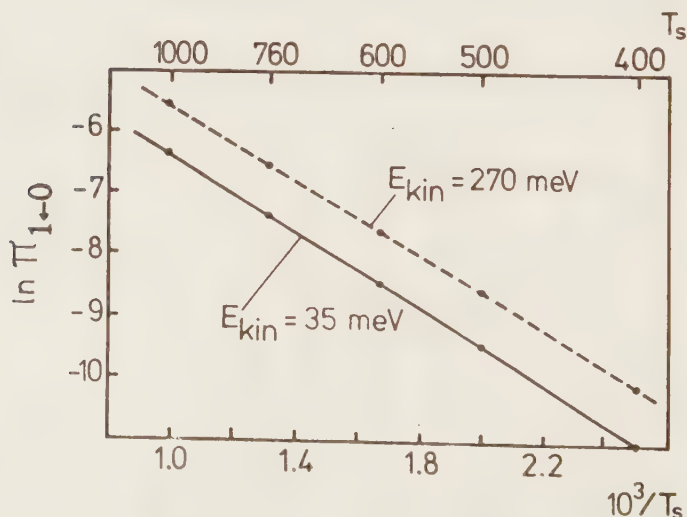


Abb. 21 - Arrheniusplot der vibratorischen Anregungswahrscheinlichkeit für zwei kinetische Energien des Moleküls. Parametrisierung wie bei Abb.19.

Die Anregungswahrscheinlichkeit ist also proportional zum Boltzmannfaktor $\exp[-\omega_{\text{STR}}/k_B T_s]$. Das war zu erwarten, da die Anregungsenergie aus angeregten Elektron-Loch Paaren stammen muß, und diese einer solchen Verteilung folgen (siehe Gl.(3.8.2)). Aus theoretischer Sicht ist das aber nicht trivial, da nicht in jeder Übergangsrate dieser T_s -Faktor enthalten ist. Daraus folgt, daß nur die Größen, die aus rekombinierenden Paaren entstehen, eine direkte T_s -Abhängigkeit zeigen.

Die Lage wird klar, wenn man die Abb.20a und 20b betrachtet. Die gesamt - direkt - inelastische Streuung entsteht meistens aus Dissipation von translatorischer Energie des Teilchens in Elektron-Loch Paaren, ein Prozess der auch für $T_s = 0$ stattfindet. Infolgedessen gibt es für diesen Fall nur kleine Änderungen mit T_s (Abb.20a). Anders bei der Streckanregung, ein Prozess, der nur für $T_s > 0$ möglich ist, und deshalb auf Substrattemperaturänderungen sehr empfindlich reagiert, wie in Abb.20b und Abb.21 deutlich zu erkennen ist.

Da in diesem Modell der Impuls parallel zur Oberfläche erhalten bleibt, ist die Variation der translatorischen Energie sehr gut als Winkelverteilung der gestreuten Moleküle darstellbar. In Abb.22 vergleichen wir die verschiedenen Ergebnisse als Funktion von T_s für einen Einfallswinkel von $\pi/4$, d.h. das einkommende Gasmolekül hat gleiche Parallel- und Senkrechtgeschwindigkeitsanteile. Da die Parallelkomponente sich nicht ändert, existiert eine eins-zu-eins Korrespondenz zwischen Ausgangswinkel des Moleküls und seiner resultierenden kinetischen Energie.

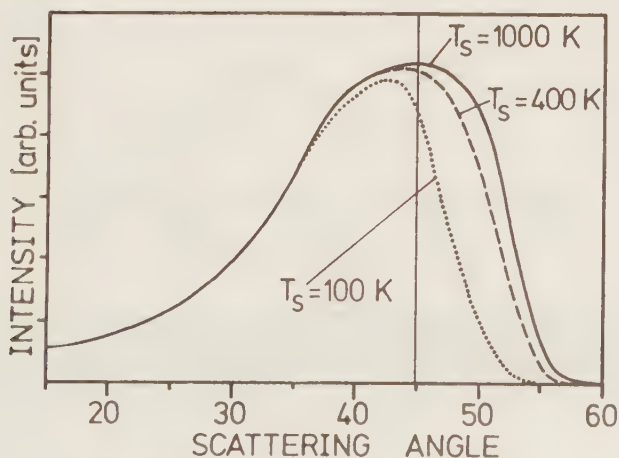


Abb. 22 - Winkelverteilungen der in dem vibratorischen Grundzustand zurückgestreuten Moleküle für verschiedene Substrattemperaturen ($E_{\text{kin}(i)} = 35 \text{ meV}$; Einfallswinkel: $\pi/4$). Die elastische Komponente wurde nicht berücksichtigt.

Wie in Abb.19a zu sehen ist, hat bei uns die elastische Streuung große Relevanz, während im Experiment dieser Kanal vernachlässigbar war. Deshalb werden wir in den graphischen Darstellungen der Winkelverteilungen die elastische Komponente nicht mit einbeziehen. Die theoretisch vorhergesagten Verteilungen sind nicht besonders breit, insbesondere für höhere E_{kin} , wie in Abb.23 gezeigt ist. Das könnte mit der Abwesenheit von Energieübertragsmechanismen, wie z.B. Phononen oder Rotationen, zusammenhängen. Auch die Übertragung von parallelem Impuls und die mikroskopische Korrugation der Oberfläche würden eine breitere Winkelverteilung sichern [60].

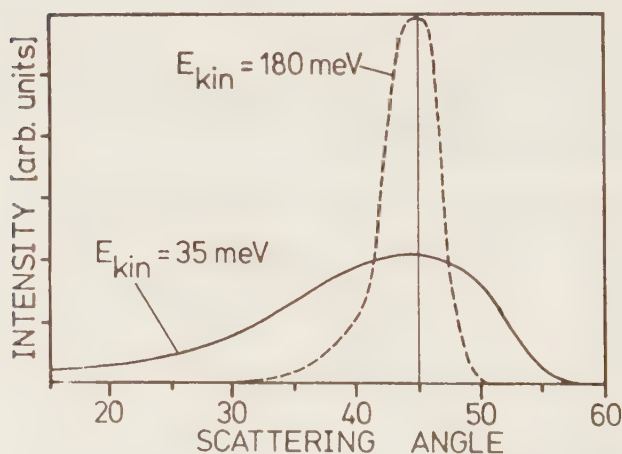


Abb. 23 - Variation der Winkelverteilung mit der senkrecht einkommenden kinetischen Energie ($T_g = 760 \text{ K}$). Die Flächen unter den zwei Kurven sind auf denselben Wert normiert. Die elastische Komponente wurde nicht berücksichtigt.

Schließlich sind in Abb.24 Winkelverteilungen für die in vibratorischen Grundzustand bzw. ersten angeregten Zustand zurückgestreuten Moleküle verglichen. Ihre Ähnlichkeit steht in Übereinstimmung mit dem Experiment [35].

Was wir bisher herausbekommen haben, könnte man als zufriedenstellend bezeichnen; die Temperaturabhängigkeit ist die Erwartete, wir waren in der Lage, Winkelverteilungen nur aus elektronischen Beiträge herzustellen und schließlich zeigt die vibratorische Anregungswahrscheinlichkeit denselben Trend wie beobachtet. Da liegen aber die Probleme: qualitativ sind die Ergebnisse gut, aber für eine quantitative Aussage liegen wir einen Faktor 10 zu tief (siehe Abb.18 und 19b).

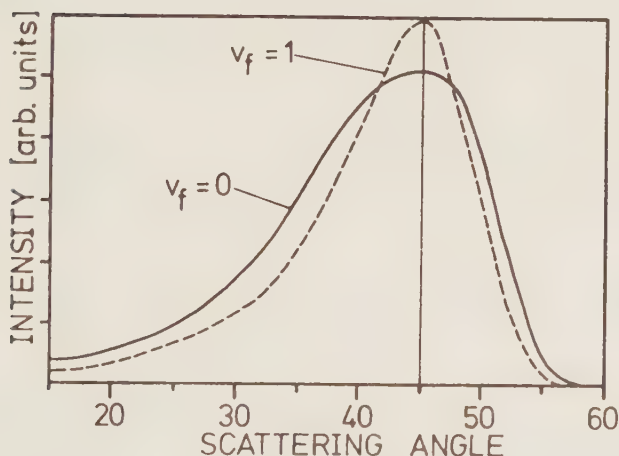


Abb. 24 – Winkelverteilungen der im Grundzustand (durchgezogene Linie) und im ersten angeregten Zustand (gestrichelte Linie) zurückgestreuten Moleküle. Die Flächen unter den zwei Kurven sind auf denselben Wert normiert. Die elastische Komponente wurde nicht berücksichtigt.

Ein anderer Aspekt paßt auch nicht: mit einer Kopplungsstärke von 225 meV erhält man eine Vibrationslebensdauer τ von etwa $2 \cdot 10^{-10}$ s, die im totalen Widerspruch sowohl zu den experimentellen als auch zu den theoretischen Daten (siehe Abschnitt 4.4) liegt. Die Lösung könnte eine Erhöhung der Kopplungsstärke sein; physikalisch akzeptable Werte liegen zwischen 1 und 5 eV (siehe Tabelle 1), abhängig von dem betrachteten Adorbital. Ein größeres V_O führt für kleine kinetische Energien zu einer größeren Anregungswahrscheinlichkeit, wie in Abb.25a gezeigt ist. Sie zeigt aber auch, daß der Trend mit E_{kin} sich für größeren Kopplungsstärken umkehrt.

Die physikalischen Hintergründe dieses Phänomens werden klar, wenn man dieselbe Prozedur wie für die Verzweigungsquotienten auf die Übergangsraten anwendet. Die Ergebnisse sind in Abb.25b dargestellt, wobei die Raten so normiert sind, daß sie denselben Wert für $E_{kin} = 2$ meV besitzen. Für kleinere V_O steigen die Raten mit E_{kin} an, da für größere Geschwindigkeiten, das Gasmolekül tief in die Oberfläche eindringt, und dann eine stärkere Kopplung erfährt. Andererseits geht für größere V_O die Inelastizität gegen Null (siehe Gl.(4.2.27b)). Das bedeutet, daß ein tieferes Eindringen in der Oberfläche in diesem Fall nicht zu einer Steigerung der Inelastizität führt. Die Anregungsrate $R_{1 \leftarrow 0}$ wird deshalb für einen bestimmten Wert von E_{kin} zu sättigen anfangen.

Dies hat für die Verzweigungsquotienten Folgen: der Nenner der Quotienten ist von der elastischen Rate, die sich wie $(E_{kin})^{-1/2}$ verhält, stark geprägt. Für kleinere Kopplungsstärken steigert sich aber die Rate $R_{1 \leftarrow 0}$ sehr schnell mit E_{kin} , so daß sie den Trend bestimmt. Einzige Ausnahme sind sehr kleine kinetischen Energien. Für größere V_O zeigt in Abb.25b $R_{1 \leftarrow 0}$ ein ähnliches Verhalten wie die elastische Rate und wird deshalb von dieser beherrscht. Auch in diesem Fall bestimmt der ziemlich komplizierte Zusammenhang zwischen allen Raten das Endergebnis für kleinere E_{kin} .

Jetzt etwas über die Änderungen im Haftkoeffizient mit T_s und V_O . Eine Variation in T_s führt zu unwesentlichen Änderungen sowohl in der Form als auch in den Werten der in Abb.19c dargestellten Größe, da dieser Prozess mit dem Energieübertrag vom Gasteilchen auf den Festkörper eindeutig zusammenhängt (d.h. der in Gl.(3.8.2) erscheinenden Faktor $B_k(T_s)$ ist Eins). Es ist auch möglich, für $T_s > 0$, einen vibratorisch unterstützten Haftprozess zu erhalten, der sich aber als vernachlässigbar erweist. Eine Steigerung der Kopplungsstärke führt in Grunde genommen zu einer Steigerung des Haftkoeffizienten ohne Einfluß auf den qualitativen Verlauf mit E_{kin} zu nehmen.

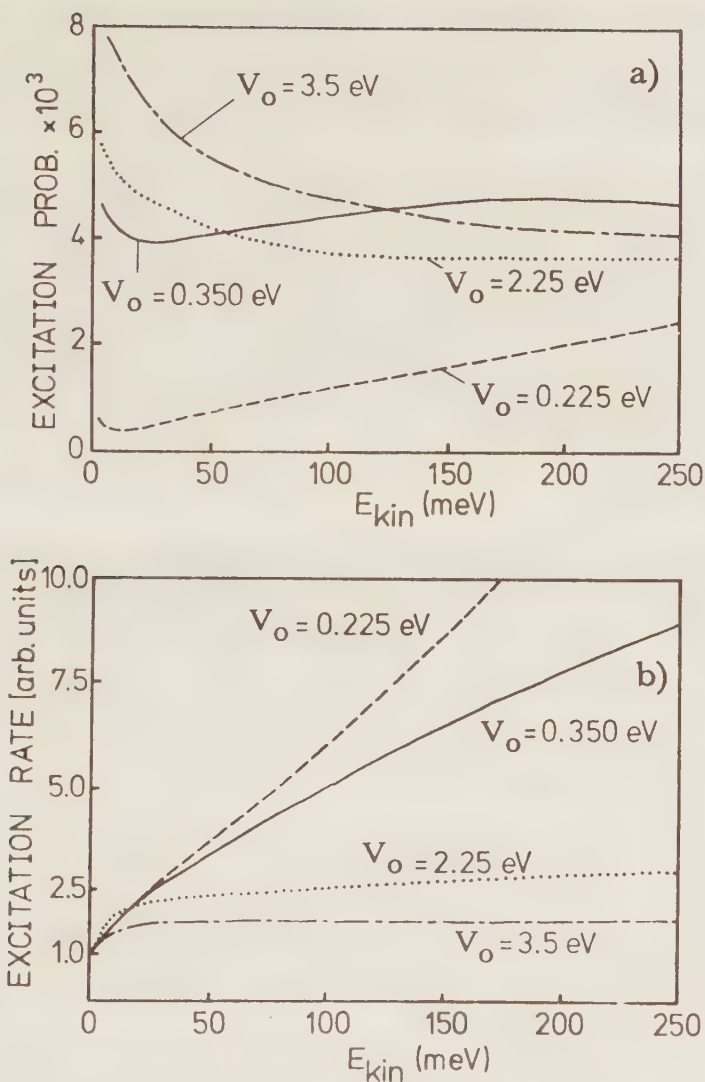


Abb. 25 – Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit (a) für die vibratorische Anregung und der korrespondierenden Übergangsrate (b) von der Kopplungsstärke V_o . (2π – Orbital; $\epsilon_A(0) = 4$ eV; $\alpha = 5$ eV; $(\gamma - \lambda) = 1.5$ a.u.; $\omega_{\text{STR}} = 260$ meV; $U_o = 110$ meV; $\beta = 1$ a.u.; $T_s = 760$ K)

Dies sind also die Ergebnisse, die unter Anwendung des Newns – Anderson – Modells zu erhalten sind. Wir haben für bestimmte Aspekte des Problems zwar überzeugende Ergebnisse erhalten, das allerletzte Wort darüber kann aber, auf Grund der gerade genannten Schwierigkeiten, noch nicht gesagt werden.

Die zitierten Experimente reizten auch andere Autoren zu theoretischen Untersuchungen an [36,66]. Man versuchte sowohl mit qualitativen Argumenten [66], als auch mit auf Trajektorien – Näherungen gegründeten Rechnungen [36] irgendwie die experimentellen Daten von Abb.18 zu reproduzieren. Die dabei entstehenden Prozeduren sind entweder undurchsichtig [66] oder führen, unter Anwendung desselben elektronischen Hamilton-operator auf sehr ähnliche Ergebnisse wie die, die in diesem Abschnitt dargestellt worden sind [36].

Die Erklärungen für eine solche Sackgasse konzentrieren sich im wesentlichen auf zwei Ansätze:

a) Die elektronische Beschreibung der Wechselwirkung ist zu unrealistisch, d.h. die Korrelationseffekte (Vielelektroneneffekte) wurden bis jetzt vernachlässigt. Auch die fehlenden Spinkoordinaten und die verschiedenen nicht gleichzeitig miteinbezogenen Adorbitale könnten von Bedeutung sein. Zusätzlich ist die Modellierung (4.2.1) von $V_{Ak}(z)$ nicht realistisch genug, da sie eine unendliche exponentielle Steigerung der Übergangsmatrixelemente andeutet, während in Wirklichkeit die elektronische Wechselwirkung, auch mit einer größeren Kernrepulsion, sättigt.

b) Es fehlen Energieübertragsmechanismen, wie Rotationen, Phononen oder mechanisch vermittelte Übergänge zwischen Freiheitsgraden der Rotation, Translation oder Schwingung, die zu einer korrekten Beschreibung des Prozesses beitragen könnten. Die Phononen könnten z.B. in den Winkelverteilungen von Bedeutung sein, da bekannt ist, daß auch die einfachsten Theorien über die Gas – Phononen Wechselwirkung vernünftige Winkelverteilungen liefern [2].

Es wäre natürlich sehr schön, in der Lage zu sein, beide Punkte in einer einzigen Theorie einbeziehen zu können. Das ist aber alles andere als einfach, und wir werden uns mit einer getrennte Behandlung zufriedenstellen müssen. Im nächsten Kapitel wird die elektronische Wechselwirkung verbessert, während eine Antwort auf die durch Punkt b) gestellte Frage im Kapitel 6 gegeben wird.

4.7 EINFLUSS DER ADIABATISCHEN POTENTIALKURVEN.

Bevor wir zu raffinierteren Behandlungen übergehen, wird es aufschlußreich sein einen Blick auf den Einfluß, den die Kurvenform des adiabatischen Potentials auf die Ergebnisse ausübt, zu werfen.

Das wird im Rahmen des Newns - Anderson - Modells geschehen, da es trotz allem einen vernünftigen Kompromiß zwischen Erwartungen und Notwendigkeiten zu bieten scheint. Es wird außerdem klar, wie eine voll quantenmechanische Behandlung des Prozesses nicht nur einen formalen Wunsch erfüllt, sondern auch eine notwendige Lösung darstellt. Der übergreifende Ablauf der Behandlung stützt sich im Grunde genommen auf den letzten Abschnitt. Um unnötige Komplikationen zu vermeiden, werden wir aber den Streuprozess eines Gasatoms, und nicht mehr den eines Gasmoleküls, betrachten. Der Hamiltonoperator nimmt jetzt die Form an:

$$H = H_{CM} + H_{EL} \quad (4.7.1)$$

d.h. vibratorische Freiheitsgrade sind nicht eingeschlossen und die sich ergebenden Verzweigungsquotienten beziehen sich auf elastische bzw. direkt - inelastische Streuung und Haftprozesse.

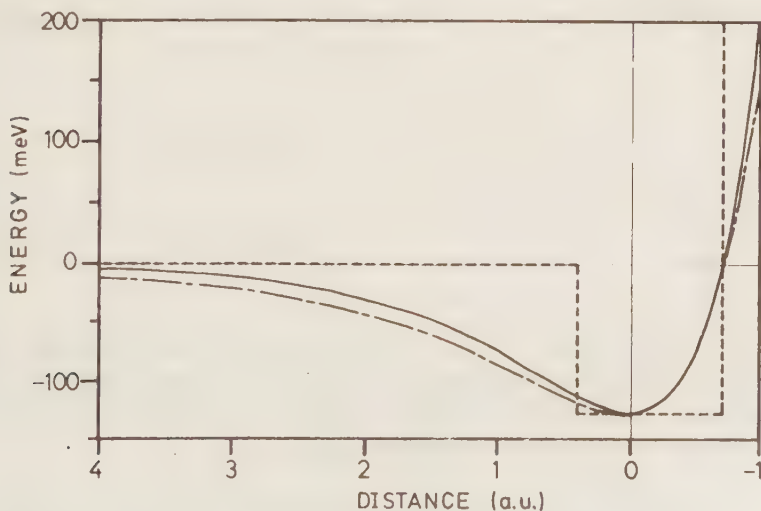


Abb. 26 - Adiabatische Potentialkurven aus Gl.(4.7.2): 'hard-wall' - Potential (gepunktete Linie); Kastenpotential (gestrichelte Linie); Morsepotential (durchgezogene Linie); Morse + vdW - Potential (strichpunktierte Linie).

Im letzten Abschnitt haben wir gesehen, welche geringe Wirkung die Substrattemperatur auf diese Kanäle hat, so daß hier ohne Verlust an Allgemeinheit $T_s = 0$ K angenommen werden kann.

Vier Sorten von Potentialkurven dienen zur Analyse:

$$V_{\text{STAT}}^A = U_3(x)$$

$$V_{\text{STAT}}^B = U_3(x) + U_4(x)$$

$$V_{\text{STAT}}^C = U_1(x) \quad (4.7.2)$$

$$V_{\text{STAT}}^D = U_1(x) + U_2(x)$$

wobei $U_1(x)$ und $U_2(x)$ durch Gl.(4.6.4) bzw. (4.6.5) gegeben sind und

$$U_3(x) = \begin{cases} +\infty & x \leq a \\ 0 & x > a \end{cases} \quad (4.7.3)$$

$$U_4(x) = \begin{cases} -U_0 & a < x < b \\ 0 & x \leq a; x \geq b \end{cases} \quad (4.7.4)$$

gilt. $V_{\text{STAT}}^A(x)$ stellt ein 'hard-wall' Potential dar und $V_{\text{STAT}}^B(x)$ repräsentiert ein sog. Kastenpotential. $V_{\text{STAT}}^C(x)$ und $V_{\text{STAT}}^D(x)$ sind ein Morsepotential bzw. Morse + vdW - Potential, d.h. das letztere ist die Potentialkurve, die im letzten Abschnitt benutzt wurde.

Die in Gl.(4.7.2) eingeführten Potentialkurven, sind in Abb.26 gezeigt, wobei die Werte $a = -0.75$ a.u., $b = 0.35$ a.u., $\beta = 1.5$ a.u. und $U_0 = 125$ meV für die jeweiligen Parameter eingesetzt worden sind. Die Streuung eines Gasteilchens der Masse $28 m_H$ (wobei m_H die Protonmasse darstellt) mit einer sp-Band Metalloberfläche wurde dann simuliert ($V_0 = 0.7$ eV; $(\gamma - \lambda) = 1$ a.u.). Die direkt inelastischen Kanäle (Verzweigungsquotienten) für $V_{STAT}^A(x)$ und $V_{STAT}^B(x)$ sind in Abb.27 verglichen.

Im Fall des 'hard-wall'-Potentials erhält man die erwartete Proportionalität zur Wurzel der Streuenergie (siehe Gl.(3.6.21)). Anders bei dem Kastenpotential, wo eine Art von 'Modulation' zu sehen ist; dies ist ein typischer QM-Effekt, der in Beziehung zu den sog. RAMSAUER-TOWNSEND-RESONANZEN gesetzt werden kann. Diese Resonanzen stellen qualitativ die diskretisierten, gebundenen Zustände dar, die anwesend wären, wenn $V_{STAT}^B(x)$ ein Topf mit unendlichen hohen Wänden wäre (d.h. im Fall von $U_4 = +\infty$ für $x \geq b$).

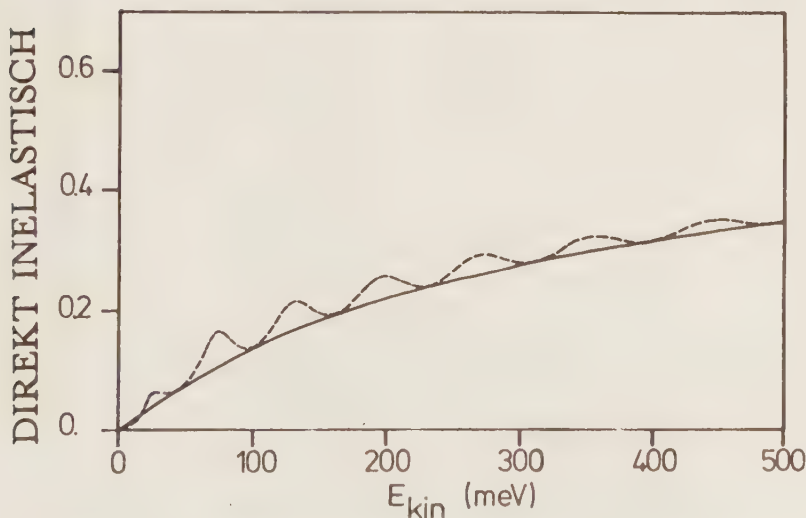


Abb. 27 - Inelastische Streuwahrscheinlichkeit im Fall eines 'hard-wall'-Potentials (durchgezogene Linie) bzw. Kastenpotentials (gestrichelte Linie).

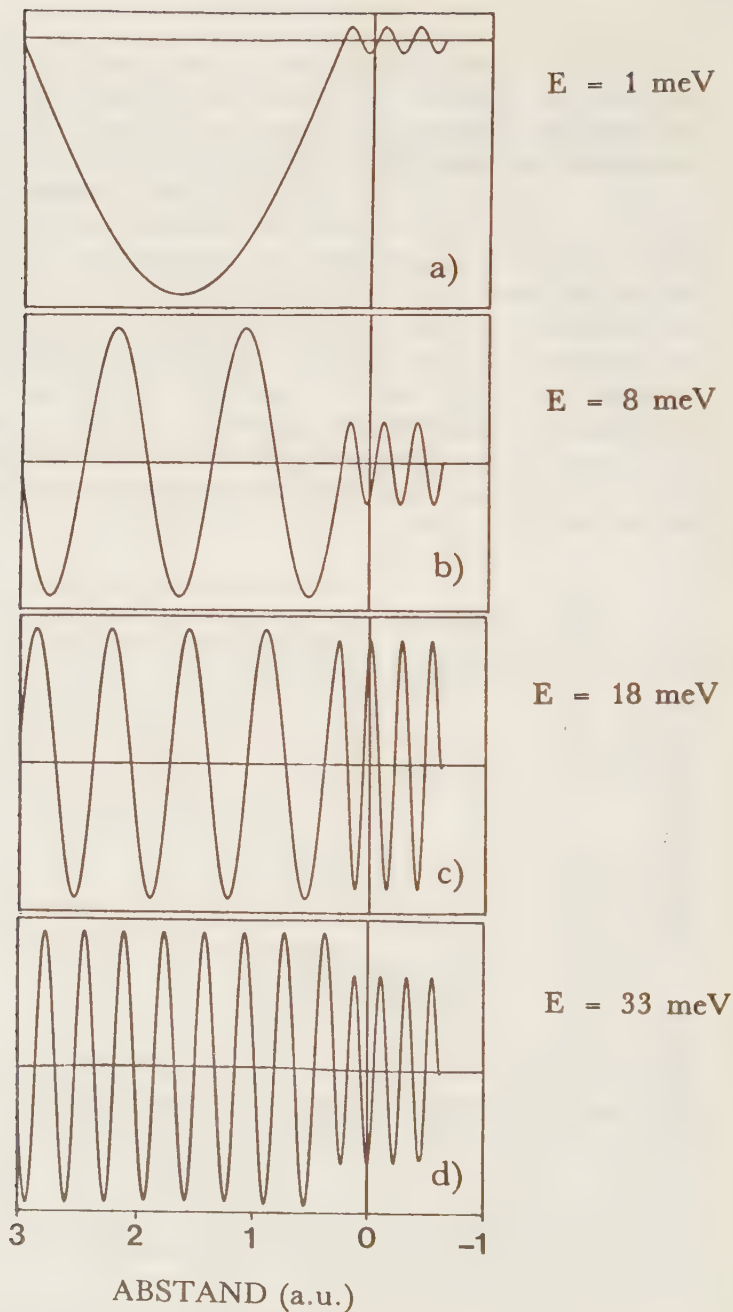


Abb. 28 – Wellenfunktionen des Kastenpotentials von Abb.26 für verschiedene Energien.

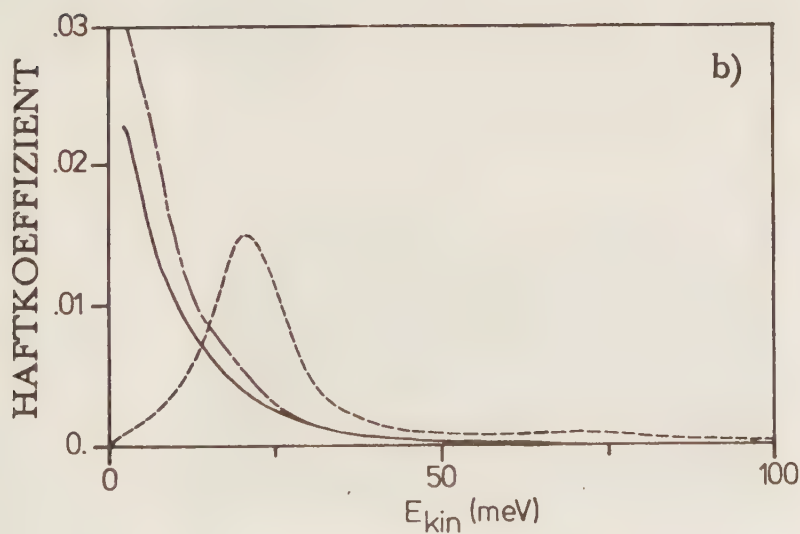
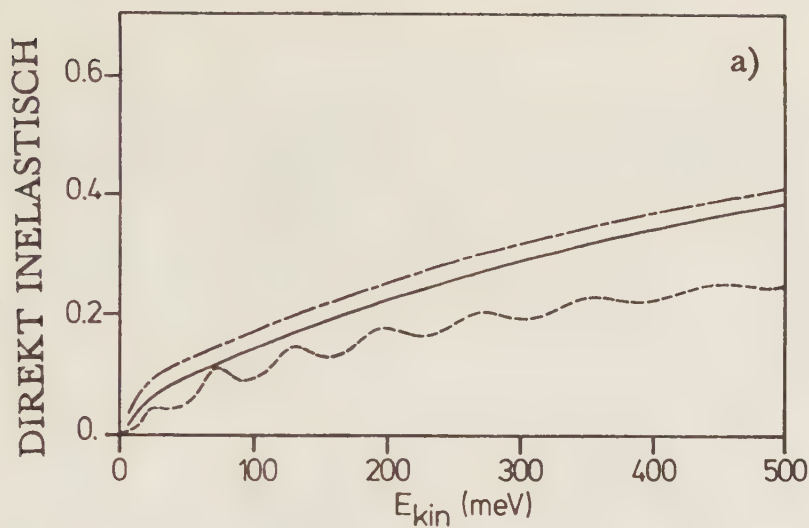


Abb. 29 - Direkt inelastische Streuung (a) und Haftkoeffizient (b) als Funktion der kinetischen Energie für die in Abb.26 gezeichneten Potentiale. Kastenpotential (gestrichelte Linie); Morsepotential (durchgezogene Linie); Morse + vdW - Potential (strichpunktierte Linie).

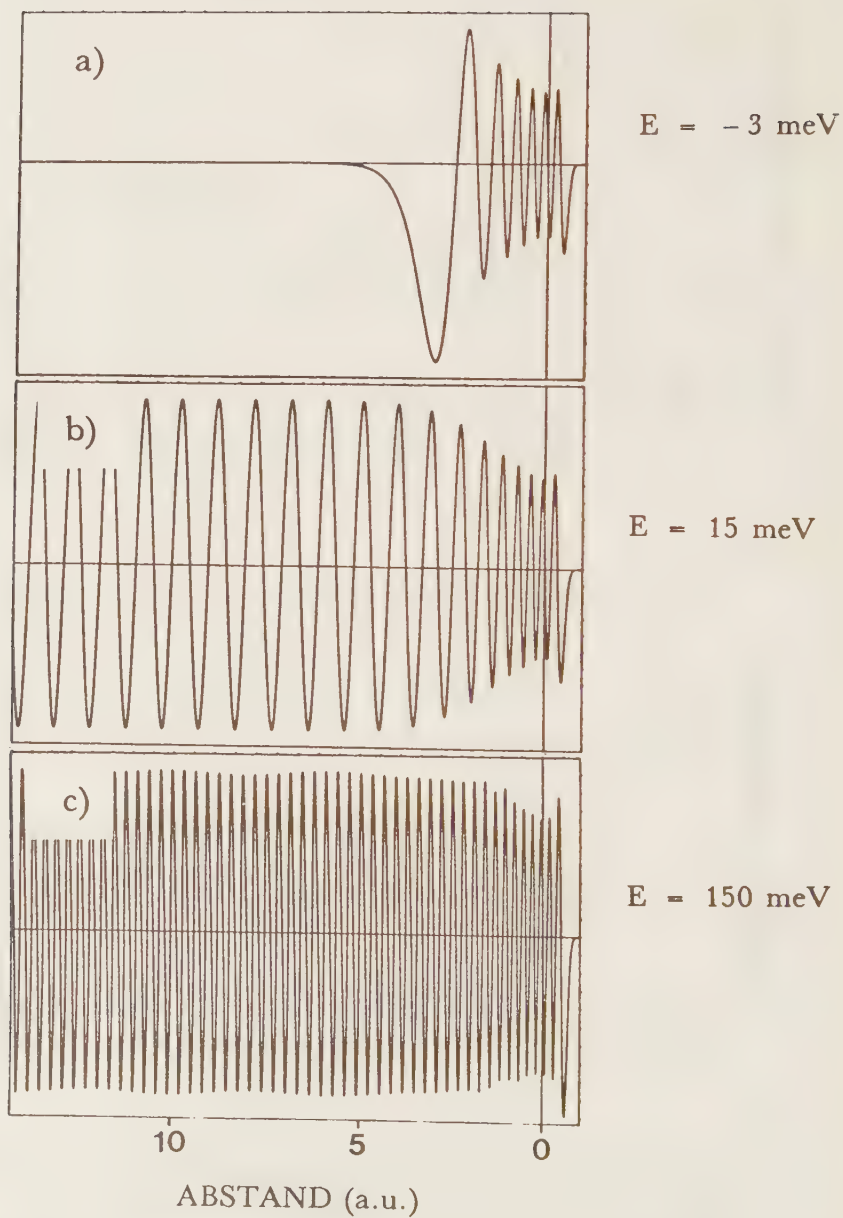


Abb. 30 – Wellenfunktionen des Morsepotentials von Abb.26 für verschiedene Energien.

Das Verhalten der Wellenfunktionen für verschiedene Energien (Abb.28) spiegelt die oben beschriebene Lage wider: In Abb.28c ist die Amplitude der Wellenfunktion im Topfbereich trotz kleinerer Energie deutlich größer als die, die in Abb.28d zu sehen ist, und das bringt eine größere Inelastizität.

Wenn man nun zu 'realistischen' Potentialkurven übergeht, bekommt man Ergebnisse wobei QM - Effekte nicht so deutlich erkennbar sind (siehe Abb.29 und 30). Im Fall des Kastenpotentials sieht man, wie auch der Haftkoeffizient durch die genannten Effekte stark beeinflusst ist (Abb.29b); er zeigt einen Verlauf in Abhängigkeit von E_{kin} , der auch bei anderen theoretischen Untersuchungen mit derselben Art von Potentialkurven zu beobachten war [38,39].

Der Vergleich zwischen $V_{\text{STAT}}^{\text{C}}(x)$ und $V_{\text{STAT}}^{\text{D}}(x)$ bringt zur Kenntnis, daß im Fall von $V_{\text{STAT}}^{\text{D}}(x)$ die Anwesenheit des vdW - Anteils nur zu einer erhöhten Gesamtinelastizität führt. Zwischen den Ergebnissen der beiden Potentiale existiert sonst keine qualitativer Unterschied. $V_{\text{STAT}}^{\text{D}}(x)$ besitzt einen breiteren Topf als $V_{\text{STAT}}^{\text{C}}(x)$, d.h. eine größere Anzahl an gebundenen Zuständen; deshalb wird als Endergebnis der Haftkoeffizient größer sein (siehe Abb.29b).

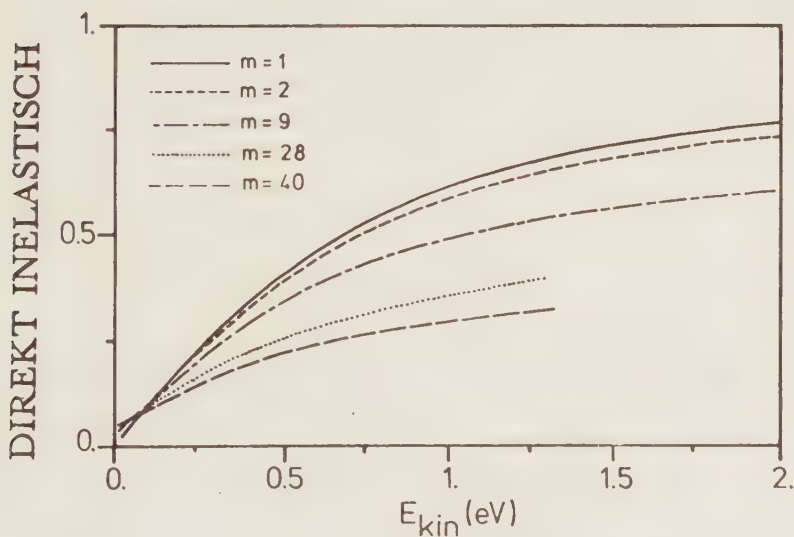


Abb. 31 - Einfluß der Gasteilchenmasse auf die inelastische Streuung ($m=1$ ist die Protonenmasse). Morsepotential wie bei Abb.26.

Man kann daraus folgendes schließen:

a) Man benötigt Potentiale, die die physikalische Lage realistisch wiedergeben. Analytisch behandelbare Kurven übertreiben manchmal die QM - Effekte (Resonanzen).

b) Man sollte auf jedem Fall eine voll - quantenmechanische Beschreibung benutzen, da die Quanteneffekte selbst für schwere Teilchen (in die hier wiedergegebene Rechnung haben wir ein Gasteilchen der Masse $28 m_H$ benutzt) auf die Endergebnisse durchschlagen.

Punkt b) charakterisiert einen ganz wichtigen Aspekt: In der Tat, erwartet man, daß solche Effekte für leichte (wie z.B. einen Wasserstoffatom) aber nicht unbedingt für schwerere Teilchen vorhanden sind. Das widerspricht der Anwendung von semiklassischen Theorien, wo die Bewegung des Gasteilchen klassisch behandelt wird.

Die Masse taucht in unserem Modell grundsätzlich nur im Hamiltonoperator H_{CM} auf; sie führt ohne weitere Spezifizierungen über die Art des Teilchens nur zu quantitativen Änderungen in den Resultaten. Ihre Wirkung auf den inelastischen Kanal ist für ein Morsepotential in Abb.31 gezeigt.

5. MODELLIERUNG DER ELEKTRONISCHEN WECHSELWIRKUNG

UNTER EINSCHLUSS VON SPIN - UND KORRELATIONSEFFEKTEN.

5.1 DAS ELEKTRONISCHE MODELL.

Im letzten Kapitel wurde die Dynamik von Molekülen untersucht, die in nicht-adiabatischer Art mit einer statischen Metalloberfläche wechselwirkten. Dafür haben wir ein elektronisches Modell angewendet, wobei Spin- und Vielelektroneneffekte in erster Näherung vernachlässigt wurden. Dies erlaubte uns eine durchsichtige Behandlung des Problems. Die Ergebnisse haben sich als durchaus interessant und vielversprechend erwiesen, da eine voll QM-Beschreibung des Prozesses zu Resultaten führt, die mit den experimentellen Daten vergleichbar sind.

Andererseits, worauf bereits im Abschnitt 4.6 hingewiesen worden ist, zeigt diese zu simple Modellierung des elektronischen Hamiltonoperators sofort ihre Grenzen. Dieses Kapitel ist deshalb einer verfeinerten Behandlung von H_{EL} gewidmet, und wird versuchen, durch eine vernünftiger Beschreibung der Wechselwirkung die physikalische Lage realistischer darzustellen.

Das gesamte Problem wird nach der in Kapitel 3. dargestellte Methode gelöst. Die Beschreibung von H_{EL} erfolgt durch das sog. DOYENSCHES MODELL, das für eine breite Palette von Adsorptionsphänomenen mit Erfolg eingesetzt werden konnte [12,33,67].

Der elektronische Hamiltonoperator (3.2.7)

$$H_{EL} = H_M^0 + H_A^0 + W_{AM} + V_{AM} \quad (5.1.1)$$

kann für dieses Modell, das die Wechselwirkung eines Adteilchens mit einem halbinendlich ausgedehnten Übergangsmetall wiedergibt, in zweiter Quantisierung so aufgegliedert werden:

$$H_A^0 = \sum_{A,S} \langle AS | (T_{EL} + W_{ADC}) | AS \rangle n_{AS} + \\ + \sum_{\substack{A,B \\ s,t}} \langle ASBt | W_{EE} | ASBt \rangle n_{AS} n_{Bt} \quad (5.1.2)$$

$$\begin{aligned}
 H_M^0 = & \sum_{K,S} \langle KS | (T_{EL} + W_{MET}) | KS \rangle n_{KS} + \\
 & + \sum_{\substack{K,L,i,j \\ s,t}} \langle KS | t | W_{EE} | is \rangle c_{KS}^{\dagger} c_{Lt}^{\dagger} c_{is} c_{j\bar{t}}
 \end{aligned} \quad (5.1.3)$$

$$\begin{aligned}
 W_{AM} = & \sum_{\substack{A,S \\ (B \neq A)}} \langle AS | W_{MET} | BS \rangle c_{AS}^{\dagger} c_{BS} + \\
 & + \sum_{\substack{K,S \\ (l \neq K)}} \langle KS | W_{ADC} | lS \rangle c_{KS}^{\dagger} c_{lS} + \\
 & + \sum_{A,K,S} \{ \langle AS | T_{EL} | KS \rangle c_{AS}^{\dagger} c_{KS} + h.c. \} + \\
 & + W_{KK} - Q W_{BILD}
 \end{aligned} \quad (5.1.4)$$

und schließlich:

$$\begin{aligned}
 V_{AM} = & \sum_{A,K,S} \{ \langle AS | (W_{ADC} + W_{MET}) | KS \rangle c_{AS}^{\dagger} c_{KS} + h.c. \} + \\
 & + \sum_{\substack{A,S \\ \lambda,\xi,\chi,\sigma}} \{ \langle AS | \gamma_0 | W_{EE} | \xi S \rangle c_{AS}^{\dagger} c_{\lambda\sigma}^{\dagger} c_{\xi S} c_{\chi\sigma} + h.c. \}
 \end{aligned} \quad (5.1.5)$$

unter der Bedingung

$$\sigma = s, t \quad ; \quad \lambda, \xi, \chi \in \{ |A\rangle \} \cup \{ |K\rangle \} \quad (5.1.6)$$

$c_{as}^{\dagger}$ und c_{as} bezeichnen die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren für die Elektronen im Zustand a mit Spin s , während die $n_{as} = c_{as}^{\dagger} c_{as}$ als Besetzungszahloperatoren zu verstehen sind. A und B sind Indices für die Molekülorbitale $\{ |A\rangle \}$, und k, l, i, j Indices für die Elektronenbasisfunktionen aus dem Metall $\{ |k\rangle \}$. Die z -Komponenten der Elektronenspins sind durch die Buchstaben s, t bezeichnet.

Die Bedeutung der vier Hauptterme der Gliederung (5.1.1) bleibt die übliche aus dem Abschnitt 3.2 : H_M^0 und H_A^0 stellen die elektronischen Hamiltonoperatoren für Metall bzw. Adteilchen dar, wenn die zwei Systeme nicht wechselwirken; ($W_{AM} + V_{AM}$) ist die tatsächliche Wechselwirkung und V_{AM} allein kann als das lokale Potential, das den Streuprozess verursacht, angesehen werden.

Die Operatoren aus der verfeinerten Gliederung sind: T_{EL} für die kinetische Energie der Elektronen, W_{ADC} und W_{MET} für die Attraktion durch den Atomrumpf des Adteilchens bzw. der Metallatome, sowie W_{EE} für die gegenseitige Elektronenabstoßung. Zusätzlich sind noch die Kern - Kern - Repulsion (W_{KK}) und die Anziehung des positiv geladenen Adteilchenkerns durch sein negatives Bild im Metall ($-Q^2 W_{BILD}$) zu betrachten.

Aus den Gln.(5.1.2 - 5) ist zu sehen, wie in dieser neuen Modellierung sowohl Spineffekte als auch die gleichzeitige Behandlung von mehreren Adorbitalen durchgeführt wird. Ganz wichtig ist auch die Existenz - dargestellt durch W_{EE} - von Vielelektroneneffekten und die explizite Anwesenheit der Terme der kinetischen Energie T_{EL} für die Elektronen.

Das war für das Newns - Anderson - Modell nicht der Fall und zeigt, wie ausführlich die jetzige Beschreibung ist. Andererseits mag so ein Verfahren nicht analytisch behandelbar sein und seine Lösung impliziert einen ziemlich großen Aufwand an Rechenzeit.

Wie man eigentlich den Hamiltonoperator behandeln sollte, um eine Lösung des Problems zu erhalten, wird hier nicht ausführlich diskutiert, da es nicht zur Philosophie dieser Dissertation paßt (Einzelheiten darüber sind anderswo beschrieben [12]). Hier werden wir uns auf eine grobe Beschreibung des Verfahrens beschränken, in der die wichtigsten physikalischen und 'technischen' Aspekte erläutert werden.

Die Vielzentrenintegrale in den Zweielektronentermen werden durch bewährte Näherungsverfahren aus der Quantenchemie auf behandelbare Größen zurückgeführt, wie etwa die Überlappungen von Wellenfunktionen.

Das Metall ist als 'halbunendlich' bezeichnet worden, d.h. es ist unendlich in der Ebene der Oberfläche und halbunendlich in der senkrechten Richtung. Die sp - Elektronen sind im Rahmen eines EINELEKTRONEN - SOMMERFELD - MODELLS beschrieben. Die d - Elektronen und die Kern - sp - Elektronen können explizit miteinbezogen werden, indem man lokalisierte, auf den Gittersplätzen zentrierte, Wellenfunktionen benutzt.

Die Beschreibung des Metalls braucht also als Eingabedaten: Austrittsarbeit, Potentialtiefe des Sommerfeldsmodells, energetische Lage und Breite der $sp-d$ -Hybridisierungslücke, energetische Lage des d -Bands und die Gitterkonstanten des Kristalls. Daten aus Experimenten bzw. Bandstruktur-Rechnungen werden dafür eingesetzt.

Die elektronische Struktur des Adteilchens wird durch einen Basissatz von 'ab-initio' Wellenfunktionen [68], im Rahmen eines Hartree-Fock(HF)-Schema beschrieben. Coulomb- bzw. Austauschintegrale der Orbitale sowie Kernenergien und Bildkraftstradien des Adsorbats sind so gewählt, daß die experimentellen Werte für Ionisierungs- bzw. Affinitätsenergie wiedergegeben werden.

Die Wechselwirkung zwischen Molekül und Metalloberfläche beinhaltet kurz- bzw. langreichweitige Effekte. Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen werden in dem von den Adsorbatswellenfunktionen überlappten Raum berechnet, und bestehen aus der Elektron-Elektron-Abstoßung und einem Potential für die Elektronen, das vom Adsorbatskern und seinem Bild im Metall verursacht wird. Dieses Potential wird im Modellhamiltonoperator als Parameter eingeführt und ist adsorbitalabhängig. Langreichweitige Effekte sind die Wechselwirkung mit der Dipolschicht der Metalloberfläche, die Kern-Kern-Abstoßung und die Bildkrafteffekte.

Natürlich ist es unmöglich, das Kontinuum der Metallzustände exakt in die Wechselwirkung einzubeziehen. Man führt dazu eine Diskretisierung des Kontinuums durch, die exakt auf einem stellvertretenden Satz von Metallzuständen führt.

Der mit diesem Verfahren erhaltene Operator wird anschließend selbst-konsistent in der SPIN-UNRESTRICTED-HARTREE-FOCK-NÄHERUNG gelöst.

Dies hat zwei grundsätzliche Folgen: das Verfahren löst, für jede elektronische Konfiguration λ , die Gl.(2.2.15), d.h. es liefert als Ergebnis für jeden festgelegten Punkt $\underline{R}$ einen Wert der adiabatischen Potentialenergiefläche $U_{\lambda\lambda}(\underline{R})$, sowie die zu diesem Punkt gehörigen HF-Wellenfunktionen. In diesem Fall wird also die PEF für das Problem nicht mehr unabhängig vom H_{EL} 'erfunden', sondern gibt die physikalischen Eigenschaften des besonderen betrachteten Systems wieder.

Die zweite Konsequenz ist, daß die HF-Näherung, in der wir arbeiten, uns die Identifizierung des Übergangsoperators (3.5.19) mit dem Wechselwirkung-Term V_{AM} (5.1.5) dieses Hamiltonoperators erlaubt.

Das bringt das T-Matrixelement (3.4.11) für nicht-adiabatische Streuung formal in die Form

$$T_{\mu \leftarrow \kappa \nu} = \langle \mu | \sum_{A,S} \{ V_{IA}^S(E) C_{AS}^\dagger q_{\kappa S} + h.c. \} | \kappa \nu \rangle \quad (5.1.7)$$

in der die Summe über alle Adorbitale und die beiden Spinrichtungen läuft, und es gilt:

$$V_{IA}^S = F_{IA}^S - \langle LS | W_{MET} + T_{EL} | LS \rangle \langle LS | A_S \rangle$$

wobei F_{IA}^S die Matrixelemente der selbstkonsistenten HF-Matrix von H_{EL} sind.

Gl.(5.1.7) hat eine vertraute Form, nämlich die, die uns aus Abschnitt 4.2 in der formalen Behandlung des Anderson-Newns-Hamiltonoperators schon geläufig ist. Wir werden deshalb versuchen, vertraute Konzepte wie die der Adsorbatgreensfunktion oder der Selbstenergie auszunutzen, um unserer Behandlung eine brauchbare Form zu geben.

Unser Ziel ist es, die Gl.(4.2.12) für die Streumatrix

$$\langle \mu | S | \kappa \nu \rangle = \langle \mu | \kappa \nu \rangle - 2i \langle \mu | \bar{T}(E) \bar{G}_A(E) | \nu \rangle \quad (5.1.8)$$

anzuwenden, um eine Lösung des Problems zu bekommen. Gl.(5.1.8) hat allgemeine Gültigkeit; es müssen nur die Größen $\bar{T}$ und $\bar{G}_A$ spezifiziert werden. Im Kapitel 4 war, aufgrund der Einfachheit des Modells, eine analytische Darstellung dieser Terme möglich. Hier werden wir mit Größen zu tun haben, die als Ergebnis eines selbstkonsistenten Verfahrens zu bekommen sind, und deshalb nicht so anschaulich wie die anderen wirken. Trotzdem behalten sie dieselbe Bedeutung und liefern zusätzlich deutlich zuverlässigere Ergebnisse.

Laut Gl.(4.2.1) nimmt in diesem Fall das Übergangsmatrixelement T_{lk} die Form

$$T_{lk} = \langle l | V | k \rangle = \sum_{A,S} V_{IA}^S \langle A_S | G | A_S \rangle V_{AK}^S \quad (5.1.9)$$

an, wobei V_{IA}^S und V_{AK}^S die schon bekannten Größen sind, und $\langle A_S | G | A_S \rangle$ die elektronische Greensfunktion des betrachteten Adorbitals im Spinzustand s ist.

Andererseits folgt aus Gl.(5.1.7)

$$T_{LK} = \sum_{A,S} \left\{ V_{LA}^S \langle LS | C_{AS}^\dagger C_{KS} | KS+ \rangle + (V_{LA}^S)^* \langle LS | C_{KS}^\dagger C_{AS} | KS+ \rangle \right\} =$$

$$= \sum_{A,S} V_{LA}^S \langle LS | C_{KS}^\dagger C_{AS} | KS+ \rangle \quad (5.1.10)$$

Wenn nun wir Gl.(5.1.9) und Gl.(5.1.10) vergleichen, dann ist

$$G_{AS} = J_{AK}^S / V_{AK}^S \quad (5.1.11)$$

wobei die so definierten G_{AS} und J_{AK}^S

$$G_{AS} := \langle AS | G | AS \rangle \quad (5.1.12)$$

$$J_{AK}^S := \langle LS | C_{KS}^\dagger C_{AS} | KS+ \rangle = \langle \hat{k}^S | C_{AS} | KS+ \rangle \quad (5.1.13)$$

eingesetzt wurden, und $|\hat{k}^S\rangle$ der entsprechende Lochzustand im Metall ist.

Es ist bemerkenswert, daß der Quotient (5.1.11) k -unabhängig ist.

Andererseits kann man die Adsorbatgreensfunktion laut Gl.(4.2.5) so schreiben:

$$G_{AS} = \{ E - \epsilon_{AS} - q_{AS} \}^{-1} \quad (5.1.14)$$

Die Selbstenergie nimmt die Form an:

$$q_{AS} = E - \epsilon_{AS} - \frac{V_{AK}^S}{J_{AK}^S} \quad (5.1.15)$$

und schließlich laut Gl.(3.6.19) erhalten wir mit der Einführung des Zustandsfaktors:

$$\bar{q}_{AS}(E) = D_P(E) q_{AS}(E) \quad (5.1.16)$$

Dies führt für die Greensfunktion auf den Ausdruck

$$\begin{aligned}\bar{G}_{AS}(E) &= \{E - \epsilon_{AS} - \bar{G}_{AS}(E)\}^{-1} \\ &= \{[1 - D_{\beta}(E)](E - \epsilon_{AS}) + D_{\beta}(E) V_{AK}^S / J_{AK}^S\}^{-1}\end{aligned}\quad (5.1.17)$$

Wenn man nun die Ausdrücke (4.2.13) und (4.2.15) betrachtet, folgt

$$\bar{T}_{AS}(E) = \pi \rho(E) D_{\beta}(E) V_0^2(AS; E) \quad (5.1.18)$$

so daß, letztlich, für die in Gl.(5.1.8) einzuführenden Terme gilt:

$$\bar{T}_{AS}(E) \bar{G}_{AS}(E) = \frac{\pi \rho(E) D_{\beta}(E) V_0^2(AS; E)}{[1 - D_{\beta}(E)](E - \epsilon_{AS}) + D_{\beta}(E) V_{AK}^S / J_{AK}^S} \quad (5.1.19)$$

Wenn nun berücksichtigt wird, daß in unserem Fall praktisch immer (siehe Gl.(3.6.2)) die Bedingung $D_{\beta}(E) \gg 1$ erfüllt ist, läßt sich Gl.(5.1.19) so approximieren:

$$\bar{T}_{AS}(E; z) \approx \pi \rho(E) \frac{V_0^2(AS; E; z)}{\epsilon_{AS}(z) - E + V_{AK}^S(z) / J_{AK}^S(z)} \quad (5.1.20)$$

Dies ist der Ausdruck der im Verlauf dieses Kapitels weiterhin für die Rechnungen benutzt wird. Die Größen $V_0^2(A; E; z)$, $V_{AK}^S(z)$, $J_{AK}^S(z)$ sowie $\epsilon_{AS}(z)$ sind alle aus der HF-Matrix des selbstkonsistenten elektronischen Hamiltonoperators zu holen.

Aus dem ganzen Verfahren erhalten wir also zwei wichtige Terme: den 'elektronischen Faktor' $\bar{T}_{AS}(E; z)$ und die adiabatische Potentialkurve $V_{STAT}(x)$. Einsetzen von $\bar{T}_{AS}$ in Gl.(5.1.8) führt zu den Übergangswahrscheinlichkeiten $P_{l\mu \rightarrow k\nu}$ und schließlich, wie im Abschnitt 3.8 erläutert ist, zu den Übergangsraten bzw. Verzweigungsquotienten, wobei die Kernwellenfunktionen aus $V_{STAT}(x)$ mittels der kubischen Spline-Interpolation zu erhalten sind (siehe Abschnitt 3.7). Nur auf diese Art ist dann ein Vergleich zwischen den Ergebnissen aus den zwei verschiedenen Modellierungen von H_{EL} möglich.

5.2 BERECHNUNG DER CO/Cu(100) - WECHSELWIRKUNG.

Wie schon im vorausgehenden Abschnitt gesagt worden ist, muß an dieser Stelle das zu untersuchenden System spezifiziert werden.

Wir werden Ergebnisse für ein CO - Molekül in Wechselwirkung mit einer Cu(100) Oberfläche präsentieren. Das ist ein experimentell häufig betrachtetes System, das alle am Anfang des 4. Kapitels geforderten Eigenschaften besitzt.

Die Werte für die Parametrisierung des Hamiltonoperators sind in Ref.[69] ausführlich beschrieben. Hier werden wir die damit erhaltenen Faktoren analysieren, die als 'input' für unser Verfahren dienen. Aus der selbstkonsistenten Rechnung erhalten wir zuerst die adiabatische Potentialkurve $V_{\text{STAT}}(x)$ des Systems. Es wurde angenommen, daß das CO - Molekül sich mit der Molekülachse senkrecht zur Metalloberfläche nähert (die Lage ist ähnlich wie die von Abb.12, auch was die Anordnung der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome betrifft), und zwar in einer sog. 'on top' - Position.

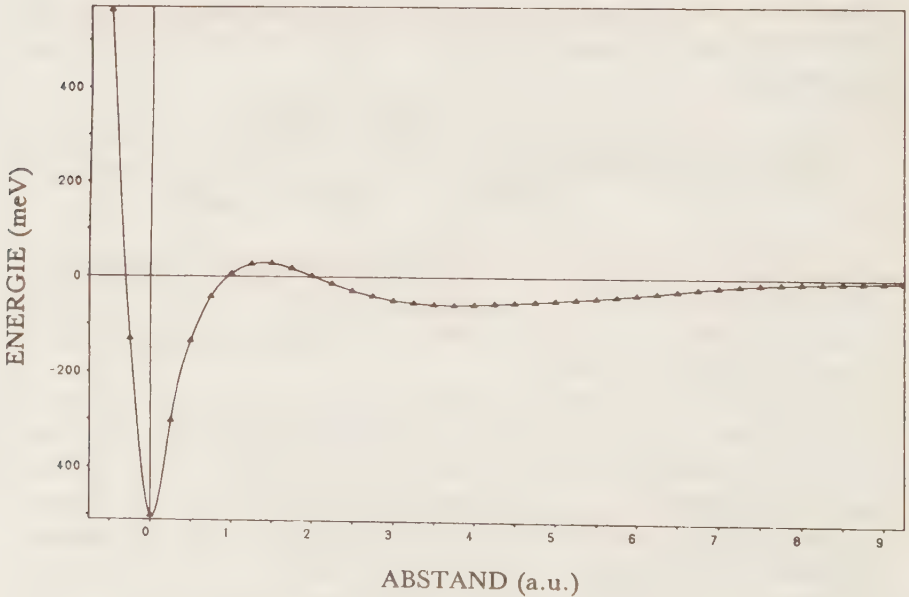


Abb. 32 - Adiabatische Potentialkurve für das System CO/Cu(100). Die Gleichgewichtslage ($x=0$) befindet sich 3.75 Bohr von der ersten Kupferatomschicht entfernt.

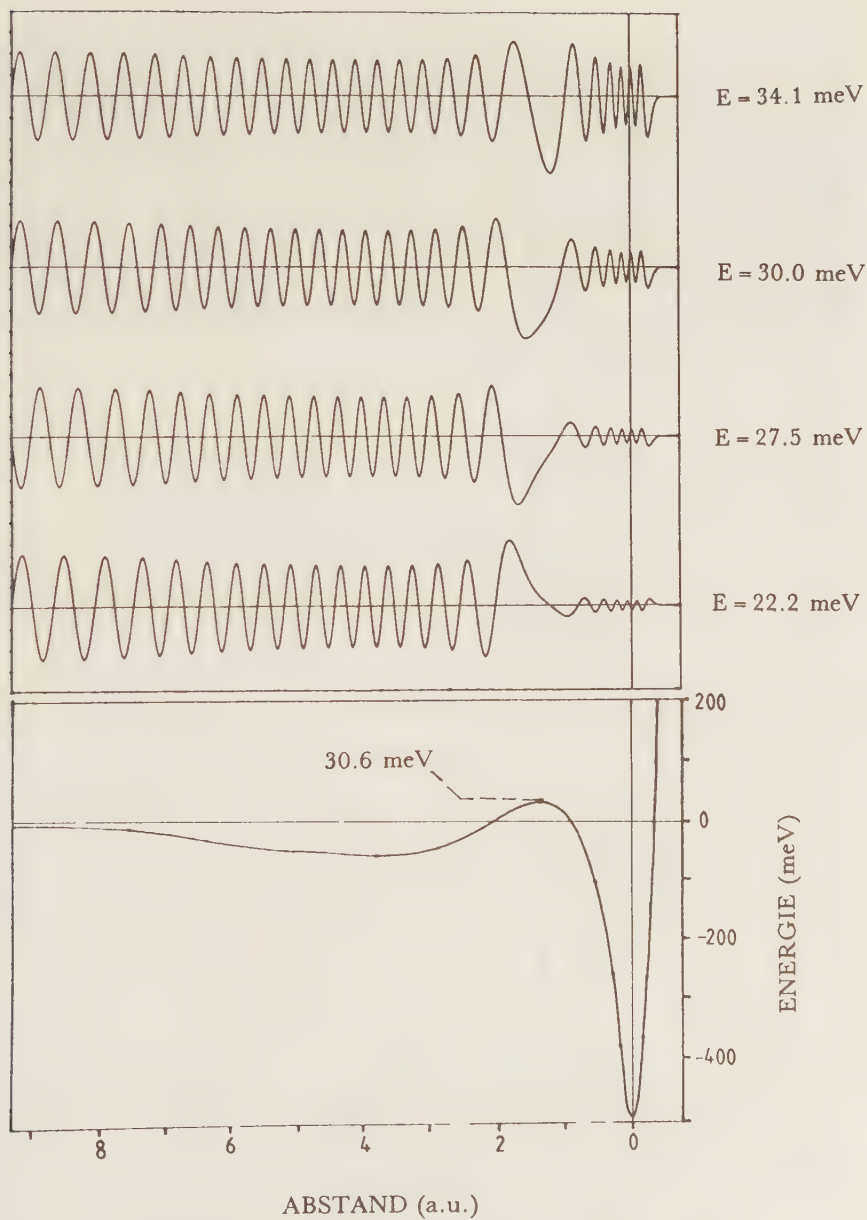


Abb. 33 – CM – Wellenfunktionen des (im unteren Teil wiedergegebenen) CO/Cu(100) – Potentials für Energien, die mit der der Aktivierungsbarriere vergleichbar sind.

$V_{\text{STAT}}(x)$ ist in Abb.32 dargestellt und zeigt interessante Eigenschaften, wie etwa einen langreichweitigen Anteil, der ein Physisorptionsminimum verursacht. Dieses ist durch eine Barriere vom Chemisorptionsminimum getrennt. Wir werden später sehen welchen Einfluß diese besondere Form des Potentials auf das Streuverhalten des Moleküls haben wird. Einen Vorgeschmack bietet die Abb.33, wobei das Verhalten der CM - Wellenfunktionen für Energiewerte im Bereich der Aktivierungsbarriere gezeigt ist. Es ist deutlich zu erkennen, wie auch für ein schweres Teilchen wie CO Tunneleffekte anwesend sind; zusätzlich ist die Wirkung dieses Hindernisses auch für höhere Energien zu spüren.

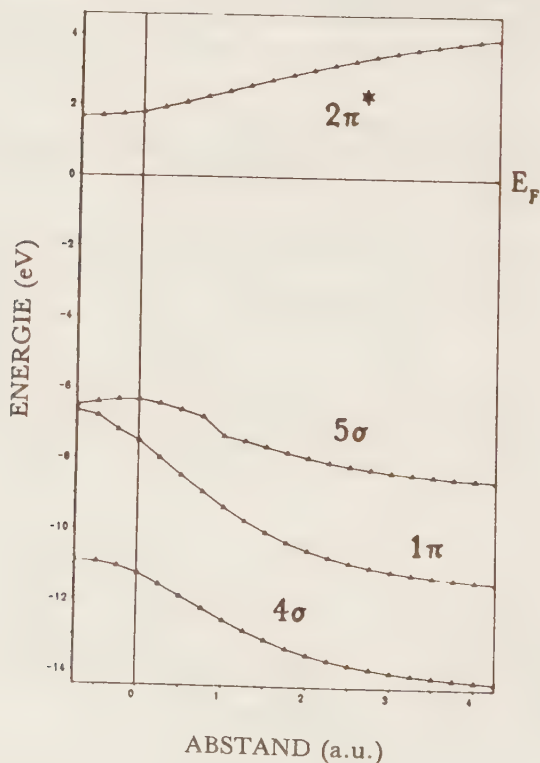


Abb. 34 - Adorbitalenergie als Funktion der Molekül - Oberflächenentfernung für das System CO/Cu(100).

Eine zweite Größe, die wir im Ausdruck (5.1.20) benötigen, ist die Adorbitalenergie als Funktion des Molekül – Oberflächen Abstands. Im Kapitel 4 haben wir diese Abhängigkeit mithilfe der Gl.(4.2.22) ausgedrückt. In dem aktuellen Fall ist diese Änderung in Abb.34 zu beobachten. Die vier betrachteten Adorbitale (4σ , 1π , 5σ und $2\pi^*$) zeigen ein Verhalten, das mehr oder weniger dem des von uns früher angenommenen entspricht. Die Sättigung der Adorbitalenergie mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche, läuft etwas sanfter aus, sonst entspricht der Verlauf dem Bild, das wir uns schon geschaffen hatten.

Anders ist es, wenn man nun den erhaltenen 'elektronischen Faktor' $\overline{\Gamma\overline{G}}_A$ betrachtet. In Abb.10 wurde der für das Newns – Anderson – Modell entsprechende Faktor im Fall eines 5σ – Orbitals gezeigt. Er bestand aus Real – und Imaginärteil, wobei der letztere (wie aus Gl.(4.2.26) sofort prüfbar ist) bestimmend für die Übergänge war. Wie die Lage jetzt aussieht, ist in Abb.35 für alle betrachteten CO – Adorbitale wiedergegeben. Der Spinindex wird in folgenden unterdrückt, da sich die HF – Lösung für CO/Cu(100) als 'spin restricted' erweist und somit alle spinabhängige Größen für beide Spinorientierungen denselben Wert besitzen.

Wie schon bekannt ist, steuert die Variation dieses Faktors die nicht – adiabatische Inelastizität. Aus der Abbildung erkennt man zuerst, daß der Beitrag von den tiefliegenden Orbitalen 4σ und 1π im Vergleich zu dem der anderen vernachlässigbar ist (wir benutzen eine logarithmische Skala für $\overline{\Gamma\overline{G}}_A$). Was übrig bleibt ist die Wirkung der 5σ und $2\pi^*$ – Orbitale. 5σ besitzt eine längere Reichweite (da es hauptsächlich an die unbesetzten sp – Metallzustände koppelt) und steigt in Richtung der Oberfläche mit einem kleineren Exponent als dem von $2\pi^*$ an. Das $2\pi^*$ – Orbital hat einen elektronischen Faktor von kürzerer Reichweite, weil es hauptsächlich an die kontrahierteren d – Orbitale gekoppelt ist. Was andererseits die Amplitude betrifft, so steigt diese mit abnehmenden Abstand ziemlich rasch an; jenseits des Chemisorptions – minimums ist sie sogar größer als die des 5σ .

Zwei Bemerkungen sind an dieser Stelle notwendig: Erstens scheint die funktionale Abhängigkeit des elektronischen Faktors vom Abstand für diese Modellierung realistischer als die des letzten Kapitels. $\overline{\Gamma\overline{G}}_A$ beinhaltet hier Spin – und Vielelektroneneffekte, die früher nicht berücksichtigt worden sind; Effekte, deren Wirkung sich an dieser Stelle schon bemerkbar macht.

Zweitens, da nicht – adiabatische Übergänge meistens in der Region zwischen Adsorptionsminimum und klassischem Umkehrpunkt stattfinden [70], könnte

es sein, daß das $2\pi^*$, dessen Variation in diesem Bereich am deutlichsten ist, die überwiegende Rolle in diesen Übergängen spielt.

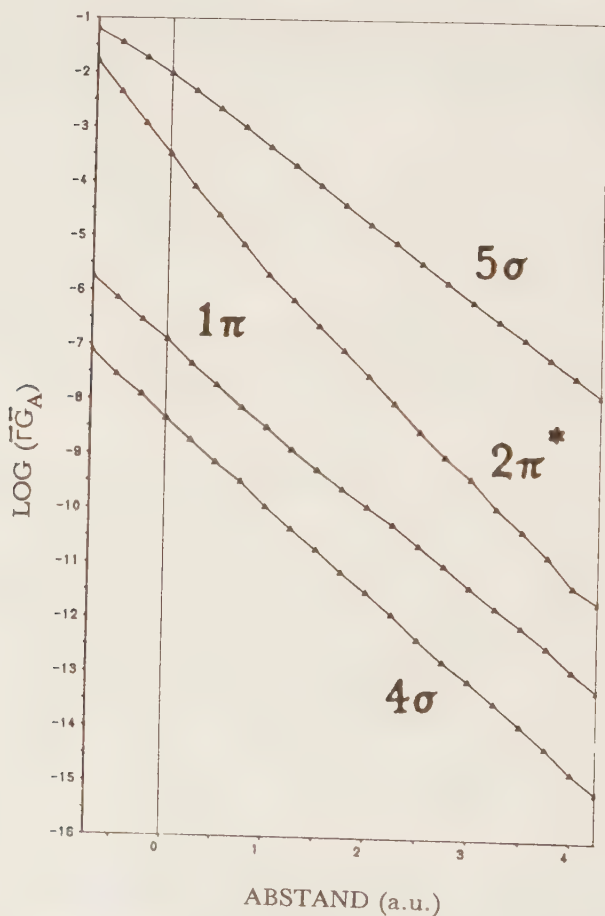


Abb. 35 - Elektronischer Faktor $\bar{\Gamma}\bar{G}_A$ als Funktion des Abstands z für die mitwirkenden Adorbitale eines CO-Moleküls in Wechselwirkung mit einer Cu(100)-Oberfläche.

Im Abschnitt 4.6 haben wir gesehen, wie die Ergebnisse von der Größe V_0 (Kopplungsstärke) stark beeinflusst wurden. Ein störender Aspekt war, daß, um den richtigen Trend für die Vibrationsanregungen des CO zu bekommen, unphysikalisch kleine Werte von V_0 notwendig waren. Bei der jetzigen Modellierung ergibt sich die entsprechende Größe für die Charakterisierung der Kopplung aus der selbstkonsistenten Rechnung.

Wir können deshalb hier ein Analogon zu der Kopplungsstärke von Gl.(4.2.14) definieren:

$$V_0(A) := \left\{ \sum_K |V_{AK}|^2 \right\}^{1/2} = \left\{ \int dE \rho(E) V_0^2(A; E) \right\}^{1/2} \quad (5.2.1)$$

Die damit erhaltenen Werte für die am stärksten wechselwirkenden Adorbitale sind: $V_0(2\pi^*) = 1.75$ eV und $V_0(5\sigma) = 0.875$ eV. Sie entsprechen den Werten (siehe Tabelle 1), die für das adsorbierte Molekül zu einer mit den Experimenten übereinstimmenden Vibrationslebensdauer führen. Das ist ein zusätzlicher Hinweis für die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens.

Sobald die Werte in Gl.(5.1.20) festgelegt sind, kann man die S-Matrixelemente (5.1.8) ausrechnen. Das Behandlungsschema bleibt das schon im Abschnitt 4.6 beschriebene, d.h. die Schwerpunkts- und Streckbewegungen sind durch die Wechselwirkung mit den Metallelektronen gekoppelt; der Impuls parallel zur Oberfläche bleibt erhalten und das Modell enthält keine mechanisch vermittelte Translations-Vibrations-Kopplung für die starre Oberfläche, da die Streckfrequenz des CO ($\omega_{STR} = 260$ meV) unabhängig vom Molekül-Oberflächen Abstand angenommen wurde. Der Hamiltonoperator H_{VIB} wird deshalb durch den Term Gl.(3.2.5) vollständig dargestellt. Für die Verzweigungsquotienten gilt die auf Seite 79 eingeführte Nomenklatur.

Ganz entscheidend für die Zuverlässigkeit der hier angewandten Beschreibung des elektronischen Hamiltonoperators werden die Ergebnisse für die Anregungswahrscheinlichkeit $v_i = 0 \rightarrow v_f = 1$ des vibratorischen Zustands sein. Im Hinblick auf diesen Übergang sind in Abb.36 die adiabatischen Potentialkurven für die zwei selbstkonsistent berechneten elektronischen Konfigurationen, die in Frage kommen, dargestellt. In a) ist die Lage für einen möglichen Anfangszustand zu sehen, in dem ein Elektron-Loch Paar der Energie ω_{STR} im Metall angeregt ist. Die Streckbewegung ist im Grundzustand $v=0$, und $\chi_v(\underline{R})$ stellt die entsprechende Kernwellenfunktion dar. Die Kurve b) stellt die Lage dar, wenn ein Elektron-Loch Paar der

Energie ω_{STR} im Metall vernichtet wurde und die Gesamtenergie durch einen Übergang zu dem ersten angeregten vibratorischen Zustand ($v = 1$) erhalten bleibt; wir nennen die dazugehörige Wellenfunktion $\chi_{\mu}(\underline{R})$. Der Gesamtprozeß kann als Übergang zwischen diesen adiabatischen Potentialkurven – ergo als nicht – adiabatischer Effekt – betrachtet werden.

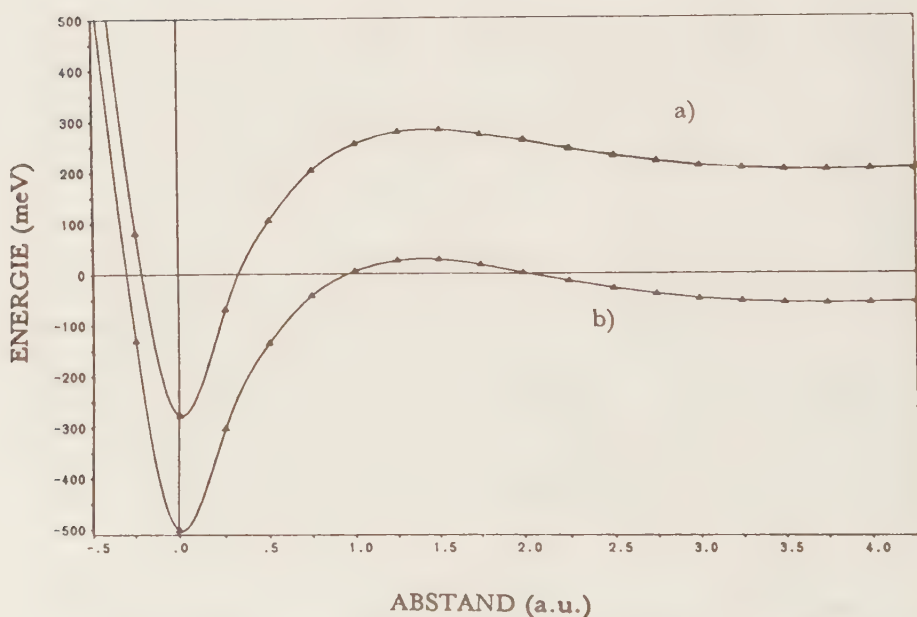


Abb. 36 – Adiabatische Potentialkurven für das System CO/Cu(100).
a) Anfangszustand mit $v_i = 0$; b) Endzustand mit $v_f = 1$ und einem vernichteten Elektron – Loch Paar im Metall.

Bevor wir zu den Ergebnissen der Rechnung kommen, muß folgendes bemerkt werden: Die hier dargestellte Parametrisierung für das System CO/Cu(100) ist nicht ganz korrekt. Eine genauere Behandlung des Problems wurde erst vor kurzer Zeit ermöglicht [69]. Trotzdem werden hier die mit der ursprünglichen Parameterisierung erhaltenen Ergebnisse vorgestellt. Dies hat verschiedene Gründe: Erstens sind die damit zu bekommenden Änderungen der von uns benötigten Größen – sowohl quantitativ und insbesondere qualitativ – so gering, daß eine neue Berechnung keinen neuen Erkenntnisse bringen würde. Die Art und Weise, wie diese selbstkonsistenten Werte in die Rechnungen eingehen – unsere Untersuchung ist qualitativ und zeigt uns, welche physikalischen Aspekte in einer vernünftigen Beschreibung enthalten sein sollten – erlaubt uns diese Freiheit. Dazu kommt auch der beträchtliche Aufwand an Rechenzeit, der notwendig ist um überhaupt die Rechnungen durchführen zu können.

Da in dem elektronischen Modellhamiltonoperator von Kapitel 4 nur ein einziges Adorbital berücksichtigt werden konnte, werden wir Ergebnisse präsentieren, die sowohl diesen Aspekt (d.h. jeweils nur $2\pi^*$ oder nur 5σ in Wechselwirkung mit dem Metall) als auch das gesamte Problem (wo alle Orbitale gleichzeitig mitwirken) vorstellen. Das wird uns helfen, einen Vergleich zu den im Abschnitt 4.6 für das $2\pi^*$ -Orbital dargestellten Ergebnissen zu ziehen.

Wenn man nun die Potentialkurve von Abb.32 betrachtet, erwartet man, daß sich die Barriere irgendwie bemerkbar macht. Elastische Streuung erweist sich für einkommende kinetische Energien, die größer als die Höhe der Barriere sind, als vernachlässigbar. Das steht im Widerspruch zu den anderen Ergebnissen (siehe Abb.19a), ist aber in Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen.

Ein interessanter Einblick in die Physik des Prozesses wird durch Betrachtung der Haftwahrscheinlichkeit gewonnen. Abb.37 zeigt diese Größe für die drei angesprochenen Fälle, wenn das Metallsubstrat eine Temperatur $T_s = 760$ K besitzt.

Die Effekte der Barriere sind hier deutlich zu sehen. Trotzdem bleibt der Haupttrend des Prozesses – die Haftwahrscheinlichkeit geht mit steigendem E_{kin} rasch gegen null (siehe Abb.19c) – erkennbar.

Es ist zu sehen, wie der durch die $2\pi^*$ -Kopplung entstandene Haftkoeffizient die überwiegende Rolle spielt (mit Ausnahme von 'trapping' im Physisor-

tionstopf für ganz kleine E_{kin} . Das hängt mit der Wirkungsreichweite der Orbitale zusammen. Da für diese Energien der Tunneleffekt durch die Barriere praktisch null ist, werden hier die Beiträge von $\overline{\Gamma}\overline{G}_A$ weit von der Oberfläche wichtig, und die des 5σ sind in diesem Bereich deutlich größer).

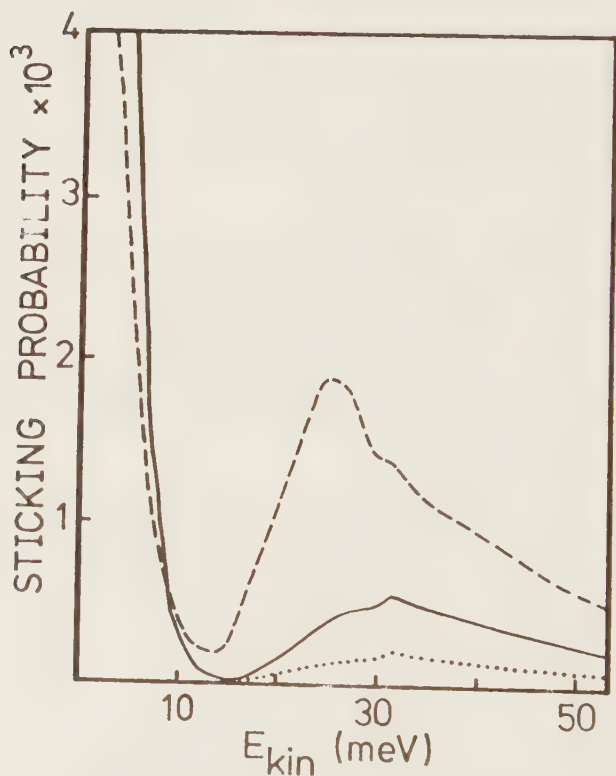


Abb. 37 - Haftkoeffizient als Funktion der einkommenden kinetischen Energie für eine Substrattemperatur $T_s = 760$ K. Die drei Kurven beziehen sich auf Wechselwirkung mit einem einzigen Adorbital - $2\pi^*$ (gestrichelte Linie) bzw. 5σ (gepunktete Linie) - sowie mit beiden gleichzeitig (durchgezogene Linie).

Interessant wird es für Energien, die nur ein bißchen kleiner als die Barriere ($E_b = 30.6 \text{ meV}$) sind. Man würde einen exponentiellen Abfall des Haftkoeffizienten für $E_{\text{kin}} < E_b$ erwarten, weil der Haftprozess im Chemisorptionstopf stattfindet und das CO-Molekül die Barriere durchtunneln muß. So ist es aber nicht; der Grund dafür ist in den Verzweigungsquotienten zu suchen. Im Abb.38 sind für den Haftprozess die Übergangsrate und der Verzweigungsquotient verglichen. Man sieht wie die Rate exponentiell abfällt. Für den Haftkoeffizient ist das nicht der Fall, da in dem Quotienten auch die direkt inelastische Streuung enthalten ist, die auch ein exponentielles Verhalten hat.

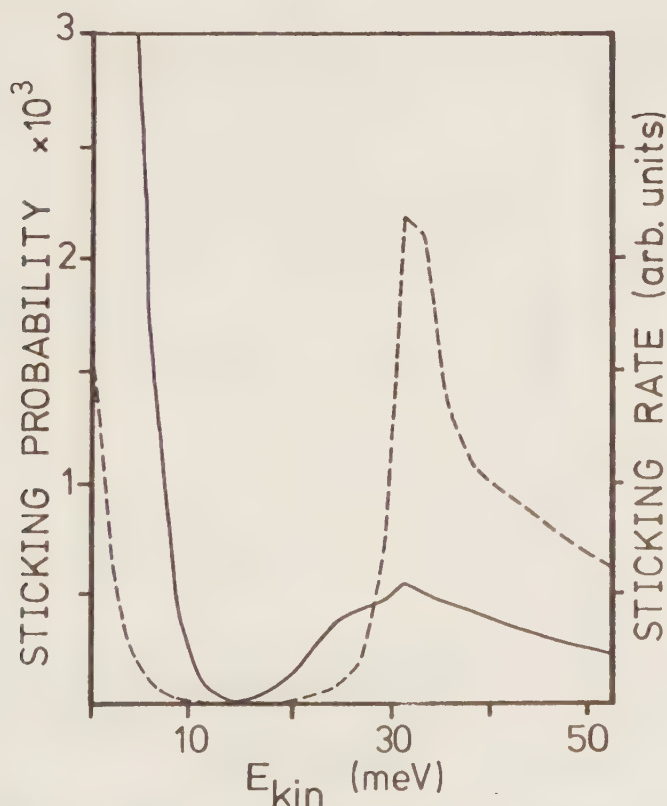


Abb. 38 - Vergleich zwischen Übergangsraten (gestrichelte Linie) und Verzweigungsquotienten (durchgezogene Linie) im Fall des Haftkoeffizienten. Einbeziehung aller Adorbitale ($T_s = 760 \text{ K}$).

Wenn man sich den Vibrationsanregungen zuwendet, bekommt man die Ergebnisse, die für die drei üblichen Fälle in Abb.39 gezeigt sind. Wiederum sehen wir, daß das $2\pi^*$ -Orbital allein größere Übergangswahrscheinlichkeiten verursachen würde als etwa das 5σ oder die Gesamtheit aller Orbitale zusammen.

Auf jedem Fall ist eine Übereinstimmung mit den Experimenten (siehe Abb.18) deutlich zu erkennen. Ein auf das $2\pi^*$ -Orbital begrenzter Vergleich mit den früheren Rechnungen (siehe Abb.19d) zeigt, wie wir hier nicht nur qualitativ (d.h. steigende Anregung mit der einkommenden kinetischen Energie), sondern auch quantitativ gut liegen.

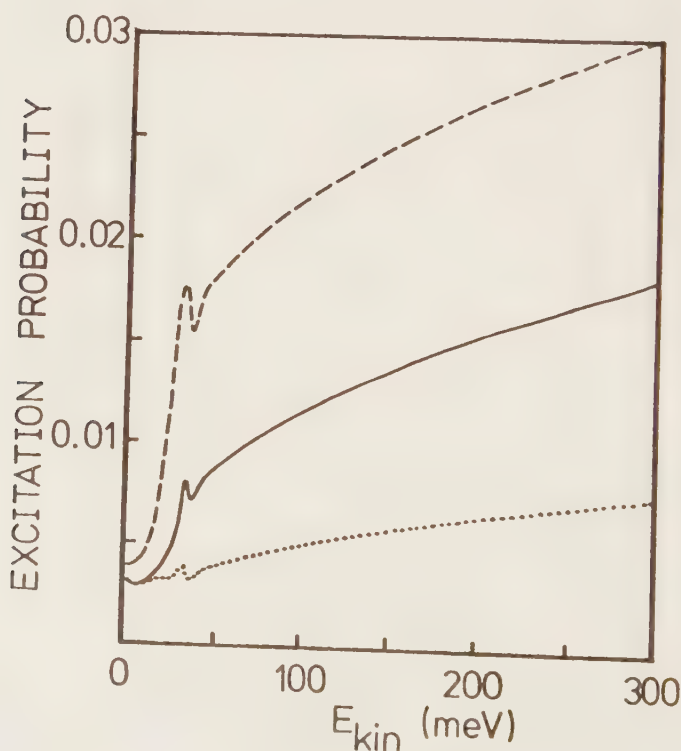


Abb. 39 - Wahrscheinlichkeit für Übergänge zum ersten angeregten Zustand der CO - Streckschwingung. Notation wie bei Abb.37 ($T_s = 760$ K).

Das ist offensichtlich auf die bessere Beschreibung des elektronischen Problems zurückzuführen. Die Vibrationsanregungen finden hauptsächlich im Bereich des Chemisorptionstopfs statt [71]. Dies führt zu einem besonderen Verhalten des zugehörigen Verzweigungsquotienten bei kinetischen Energien die um die Aktivierungsbarriere liegen. Das liegt an der Tatsache, daß das Molekül die Barriere erst überwinden muß: Aufgrund von Interferenzphänomenen oszilliert – wie aus der elementaren Quantentheorie bekannt ist – der Transmissionskoeffizient für Energien nah an der oberen Barrierekannte. Dieses Verhalten des Koeffizienten ist in den geplotteten Anregungswahrscheinlichkeiten verdeutlicht (Abb.39).

Selbstverständlich ist auch hier der Anregungsprozeß temperaturabhängig, und man kann ähnlich wie im Abschnitt 4.6 T_s variieren und deren Wirkung analysieren. Diese Analyse führt allerdings nicht zu neuen Erkenntnissen [71], auch was den Wert der Aktivierungsenergie des Prozesses betrifft.

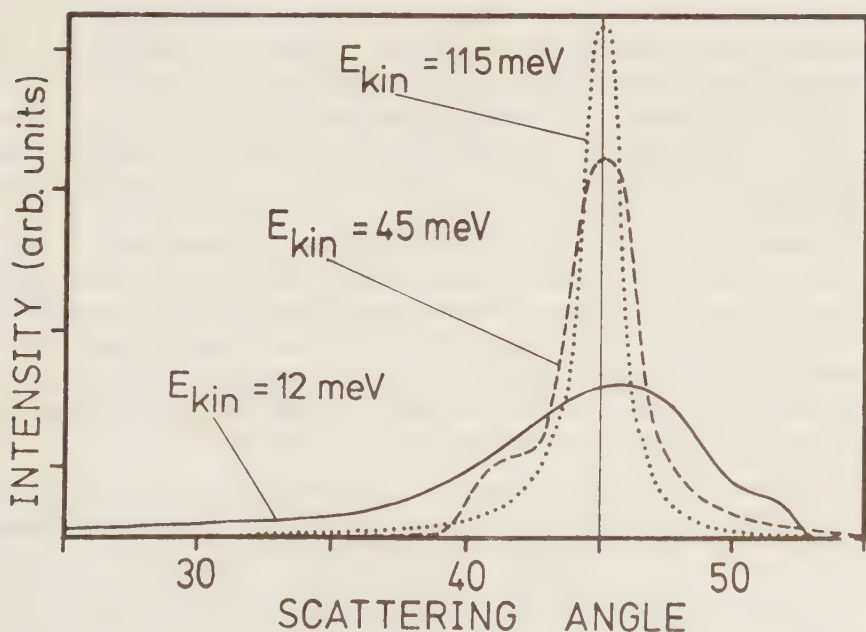


Abb. 40 – Variation der Winkelverteilung mit der senkrecht einkommenden kinetischen Energie ($T_s = 760 \text{ K}$; Einfallswinkel $= \pi/4$). Die Flächen unter den Kurven sind auf denselben Wert normiert. Die elastische Komponente wurde nicht berücksichtigt.

Was noch zu untersuchen ist, ist die Winkelverteilung der zurückgestreuten Moleküle. Sie ist, aufgrund der Erhaltung der Parallelkomponente des Impulses, einfach darstellbar. Insbesondere interessiert uns die Variation mit der senkrechten einkommenden kinetischen Energie (Abb.40). Die schon erwähnten Interferenzeffekte schlagen auch in diesen Verteilungen (super-spekular für $E_{\text{kin}} > E_b$ und subspekular für $E_{\text{kin}} < E_b$) durch. Sonst sind keine Unterschiede zur in Abb.25 dargestellten Lage erkennbar. Dies bedeutet, daß die Winkelverteilungen, die durch die Betrachtung von elektronischen Anregungen im Festkörper zustande kommen, zu schmal sind.

Damit sind wir am Ende der Untersuchung dieses elektronischen Hamilton-operator. Wir haben Bestätigungen erhalten und neue Erkenntnisse über das Verlauf des Gesamtprozesses gewonnen.

Zusätzliches Gewicht hat die Bedeutung einer voll QM - Beschreibung der Gas - Oberflächen Streuung bekommen. In den hier wiedergegebenen Ergebnissen wurde die im Abschnitt 4.7 schon gewonnene Erkenntnis bestätigt, daß Quanteneffekte auch für schwere Gasteilchen auf die Endergebnisse (siehe z.B. das Tunneln durch die Barriere) durchschlagen.

Auch die Voraussage, daß eine realistischere Modellierung von H_{EL} zu einer besseren Beschreibung der nicht - adiabatischen Übergänge führen sollte, hat sich als korrekt erwiesen. Die Vielelektronen - und Spineffekte sind entscheidend für die Reproduzierbarkeit der experimentellen Messungen.

Interessant ist die Analyse der Orbitalabhängigkeit der Endergebnisse. Wenn man nur die Einzelbeiträge berücksichtigt, spielt das $2\pi^*$ - Orbital, im Vergleich zum 5σ die überwiegende Rolle, wie auch allgemein angenommen wird [31,36,37,53]. Falls aber alle Orbitale gleichzeitig miteinbezogen werden, zeigen die Resultate ein Verhalten, das qualitativ gesehen zwischen den zwei Extremen liegt, und der naiven Darstellung, daß das Gesamtergebnis als Summe der einzelne Beträge zustande kommt, widerspricht.

Ein anderes, nennenswertes Resultat ist, daß nicht - adiabatische Übergänge hauptsächlich im Bereich des repulsiven Teils des Potentials stattfinden [70,71]. Dies bedeutet, daß der attraktive Teil von $V_{\text{STAT}}(x)$, für die hier betrachteten Prozesse keinen entscheidenden Einfluß auf die Ergebnisse ausübt, was auch in letzter Zeit sowohl experimentell [34] als auch theoretisch [72] bestätigt wurde. Letzlich stellt man fest, daß sich die eingeführten Verbesserungen der Beschreibung der elektronischen Wechselwirkung in den

Winkelverteilungen nicht auswirken. Das weist darauf hin, daß tatsächlich einige fehlende Energieübertragmechanismen in der Rechnung berücksichtigt werden sollten. Nur so wird es vielleicht auch für diese Größe möglich sein, eine zufriedenstellende Darstellung anzubieten. In nächsten Kapitel werden deshalb auch die Phononen als Übertragmechanismus miteinbezogen.

6. THEORIE DER NICHT - ADIABATISCHEN WECHSELWIRKUNG MIT EINER VIBRIERENDEN METALLOBERFLÄCHE.

6.1 EINLEITUNG.

Wenn man Streuprozesse an einer Oberfläche betrachtet, stellt sich immer wieder die fundamentale Frage: 'Welchen Anteil haben die verschiedenen Substratanregungen bzw. Gasphasen - Freiheitsgrade an der Gas - Oberflächen Wechselwirkung ?'.

Bis jetzt sind die Experimentatoren nicht in der Lage gewesen, eine eindeutige Antwort zu geben, da die Effekte der verschiedenen Energieübertragungsmechanismen in der Regel nicht trennbar sind. Eine klare theoretische Vorhersage könnte ein solches Dilemma auflösen, indem sie Tips für ein in diese Richtung weisendes Experiment liefert.

So weit sind wir aber noch nicht; theoretische Untersuchungen an diesem schwierigen Problem haben bis jetzt nur zu partiellen Antworten geführt, da meist neben den Gasteilchen - Freiheitsgraden nur ein einziger Dissipationsmechanismus einbezogen wurde (d.h., entweder nur Phononen oder nur Elektron - Loch Paare).

Wir werden in diesem Kapitel versuchen einen kleinen Fortschritt in Richtung einer besseren Beschreibung des Problems zu erreichen, indem wir das Konzept der DEFORMATIONSRERSONANZ einsetzen und unter bestimmten Voraussetzungen Rechnungen durchgeführt werden unter Berücksichtigung von sowohl Phononen als auch Elektron - Loch Paaren als Anregungen des Festkörpers.

Als Muster wird das System CO/Cu(100) untersucht. Insbesondere wird uns, angesichts der bisher erhaltenen Ergebnisse, interessieren ob und inwiefern die zusätzlich mögliche Anregung von Substratphononen zu den vibratorisch inelastischen Prozessen beiträgt.

6.2 PARTITIONSTECHNIKEN UND THEORIE DER DEFORMATIONSRESONANZ.

Dieser Abschnitt befaßt sich hauptsächlich mit dem vor einiger Zeit entwickelten Konzept der Deformationsresonanz (DR) [73,74]. Es diente ursprünglich zur Darstellung der Wechselwirkung eines strukturlosen Gasteilchens mit den Phononanregungen eines Substrats. Wir werden die grundlegenden Ideen sowie den theoretischen Rahmen beibehalten, und sie für den Fall eines Moleküls, das sich zusätzlich in Wechselwirkung mit den elektronischen Anregungen (d.h. den Elektron - Loch Paaren) eines Metalls befindet, erweitern. Unserer Ziel ist die Entwicklung einer Theorie, die gleichzeitig alle am Prozess beteiligten Freiheitsgrade berücksichtigt.

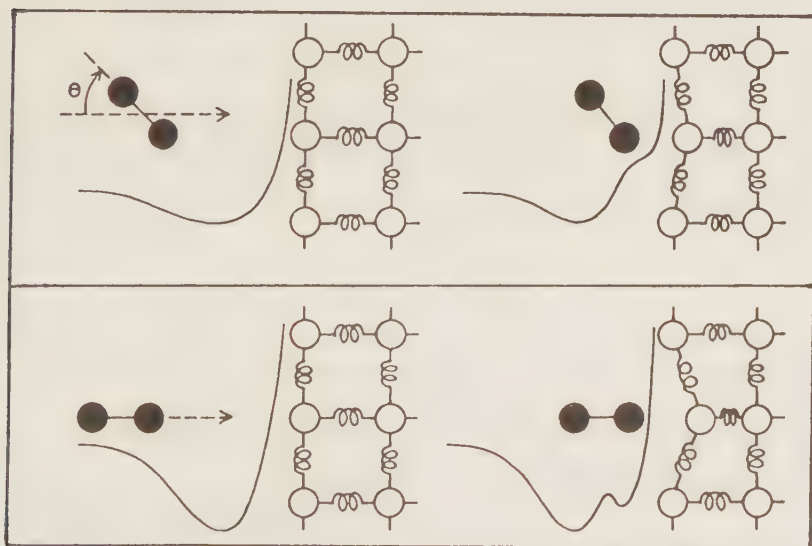


Abb. 41 – Verlauf (für zwei verschiedene Anfangskonfigurationen der Gasphasen - Freiheitsgrade) des Substratdeformationsprozesses aufgrund des Eindringens des Gasmoleküls in den Oberflächenbereich.

Der physikalische Ablauf des Streuprozesses ist in Abb.41 für zwei mögliche Situationen dargestellt. Wir haben ein Gasmolekül, das in Richtung einer Oberfläche fliegt. Zuerst erfährt das Teilchen ein mittleres (statisches) Potential von den um ihre Gleichgewichtslagen vibrierenden Substratomen. Danach dringt das Molekül in den Oberflächenbereich ein und übt eine Kraft auf das Substrat aus. Dies führt zu einer vorübergehenden, lokalen Deformation der Oberfläche. Während diese stattfindet, befindet sich das Teilchen in einem energetisch günstigeren Abstand von den Oberflächenatomen, als im statischen Fall, d.h. die Potentialenergie des Teilchens ist erniedrigt. In diesem Zustand findet die Wechselwirkung statt, d.h. man hat Energie – bzw. Impulsübertragung zwischen den Gasmolekül – Freiheitsgraden und den elementaren Anregungen des Festkörpers. Schließlich relaxiert die Deformation, wobei sich die inneren Freiheitsgrade des Moleküls in einer veränderten Lage befinden. Was z.B. die kinetische Energie angeht, so kann das Teilchen sie entweder vollständig verlieren und damit haften bleiben, oder aber mit veränderter kinetischer Energie ins Vakuum zurückkehren.

Wir haben also vor, einen Hamiltonoperator zu entwickeln, der die grundlegende Physik enthält und einfach genug ist, um eine im wesentlichen exakte Berechnung der Übergangsmatrixelemente des Prozesses zu erlauben. Der Ansatz, der eine solche Lösung gestattet, ist die Aufspaltung des Hamiltonoperators in drei Teile:

$$H = H_{\text{LOK}} + H_{\text{DELOK}} + H_{\text{LOK-DELOK}} \quad (6.2.1)$$

Der lokalisierte Teil H_{LOK} beschreibt das Gasteilchen, wenn es in der DR ist und enthält die gesamte Wechselwirkung des Gasteilchens mit den Substratanregungen, die zu inelastischen Prozessen führen können.

Der nicht – lokalisierte Teil H_{DELOK} beschreibt die Bewegung des Teilchens fern von der Oberfläche in einem statischen Potential.

Der Wechselwirkungsterm $H_{\text{LOK-DELOK}}$ beschreibt die Einbettung des lokalisierten Problems in das Kontinuum der Gasteilchen – Streuzustände.

Die Idee ist, zuerst das lokale Problem zu lösen und es dann zu den nichtlokalen Zuständen zu koppeln.

Die Partition (6.2.1) wurde sowohl für die Untersuchung von elektronischen Substratanregungen [7,16] als auch als Grundlage für die Entwicklung eines Quantenformalismus für phononinduzierte Adsorptions – und Desorptions-

prozesse [73] benutzt.

Mit der Gl.(6.2.1) als Ausgangspunkt ist es möglich die lokalisierten Zustände (Deformationsresonanzen) und die Streuzustände des Problems zu bestimmen [74]. Damit kann man das Streuproblem wie üblich formulieren (siehe Abschnitt 3.1), indem der Hamiltonoperator so gegliedert wird:

$$H = H_0 + V \quad (6.2.2)$$

Die Übergangsmatrixelemente sind dann laut Gl.(3.1.17) so zu erhalten:

$$T_{FI} = \langle F | T | I \rangle = \langle F | V | I \rangle \quad (6.2.3)$$

wobei $|F\rangle$ und $|I\rangle$ die End- bzw. Anfangsvielteilchenzustände des asymptotischen Problems sind, die sowohl Beiträge von den Gasteilchen - Freiheitsgraden $\{\alpha\}$ als auch von den Substratanregungen $\{a\}$ enthalten, so daß z.B. $|I\rangle = |\alpha, a\rangle$ geschrieben werden kann. $|I+\rangle$ bezeichnet den zum Prozess gehörigen Vielteilchenstreuzustand.

Das Streuprozess wird im Rahmen der Deformationsresonanztheorie, nicht wie in Abschnitt 3.3 angesichts der Elektronenstreuung, sondern vom Standpunkt des Gasteilchens aus betrachtet.

Unter Berücksichtigung der gesamten Energieerhaltung werden deshalb die Übergangsraten für den Prozess so definiert [41]:

$$\begin{aligned} R_{\beta \leftarrow \alpha} &= 2\pi \sum_{a,b} |T_{FI}|^2 \delta(E_F - E_I) \\ &= 2\pi \sum_{a,b} |T_{\beta b, \alpha a}|^2 \delta(E_{\beta, b} - E_{\alpha, a}) \end{aligned} \quad (6.2.4)$$

und darüber hinaus, unter Anwendung der Verzweigungsquotienten (3.8.3), die Übergangswahrscheinlichkeiten so berechnet:

$$\pi_{\beta \leftarrow \alpha} = R_{\beta \leftarrow \alpha} / \left(\sum_{\sigma} R_{\sigma \leftarrow \alpha} \right) \quad (6.2.5)$$

Es ist jetzt an der Zeit die Matrixelemente (6.2.3) konkret darzustellen. Wir nehmen an, in der Lage zu sein, einen vollständigen Satz von lokalisierten Vielteilchenzuständen $\{|D\rangle\}$ zu bestimmen, so daß gilt:

$$\sum_D |D\rangle\langle D| = \mathbb{1} \quad (6.2.6)$$

Das T - Matricelement wird deshalb zu:

$$T_{FI} = \sum_D \langle F|V|D\rangle\langle D|I\rangle \quad (6.2.7)$$

Wenn wir nun eine Lösung des Problems erhalten wollen, so müssen wir folgendes angeben: a) die Überlappung zwischen sämtlichen DR - Zuständen und dem betrachteten Streuzustand, und b) eine Spezifizierung des Störungsterms V sowie von H_0 als Funktion der berücksichtigten physikalischen Aspekte, d.h. es sollte klar gemacht werden wie der Operator V auf die Zustände $\{|D\rangle\}$ wirkt.

Um sich mit dem Punkt a) überhaupt befassen zu können, ist es notwendig zuerst den Satz $\{|D\rangle\}$ zu bestimmen, d.h. den Hamiltonoperator H_{LOK} zu diagonalisieren.

Die Lösungsweise ist anderswo ausführlich beschrieben [73]; hier werden wir die übergreifenden Aspekte der Behandlung, die zur Bestimmung der DR - Zustände führt, kurz zusammenfassen. Wie in Abb.41 zu sehen ist, erfolgt die Interpretation des Prozesses im Phononenbild. Wenn nun ein Satz $\{|\lambda\rangle\}$ als Lokalbasis für die Beschreibung des Gasteilchens im Oberflächenbereich eingeführt wird, so kann der lokale Hamiltonoperator in zweiter Quantisierung folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$H_{\text{LOK}} = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} n_{\lambda} + H_{\text{PH}}^0 + W_{\text{GPH}} \quad (6.2.8)$$

wobei $n_{\lambda} = c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda}$ der Besetzungszahloperator ist, und $c_{\lambda}^{\dagger}, c_{\lambda}$ das Gasteilchen im Zustand $|\lambda\rangle$ erzeugen bzw. vernichten.

H_{PH}^0 beschreibt die ungestörten Phononen des Festkörpers während W_{GPH} die Gas - Phononen Wechselwirkung darstellt.

Für unsere Zwecke betrachten wir diese Wechselwirkung als linear in der Auslenkung $\underline{u}_j$ der Substratotope aus ihrer Gleichgewichtslage, d.h.

$$W_{\text{GPH}} = \sum_j \underline{u}_j \cdot \nabla_j V_{\text{TOT}} \quad (6.2.9)$$

wobei die Ableitungen werden am Ort der Gleichgewichtslagen der Substratotope gebildet, und $V_{\text{TOT}}(\mathbf{x}; \underline{u}_j)$ das gesamte Vielteilchenpotential ist, das die vollständige Wechselwirkung zwischen allen beteiligten Teilchen

(Gasmolekül und Substratatom) beschreibt.

Der Term (6.2.9) kann durch eine Transformation auf Normalmoden so umgeschrieben werden:

$$W_{\text{GPH}} = \sum_Q V_Q = \sum_Q B_Q (b_Q^\dagger + b_Q) \quad (6.2.10)$$

wobei Q die Bedeutung einer Quantenzahl für die Phononen erhält; $b_Q^\dagger$ und b_Q sind die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren für die korrelierten Atomschwingungen des Substrats (Bosonen) und B_Q stellt den phononischen Kopplungsparameter dar.

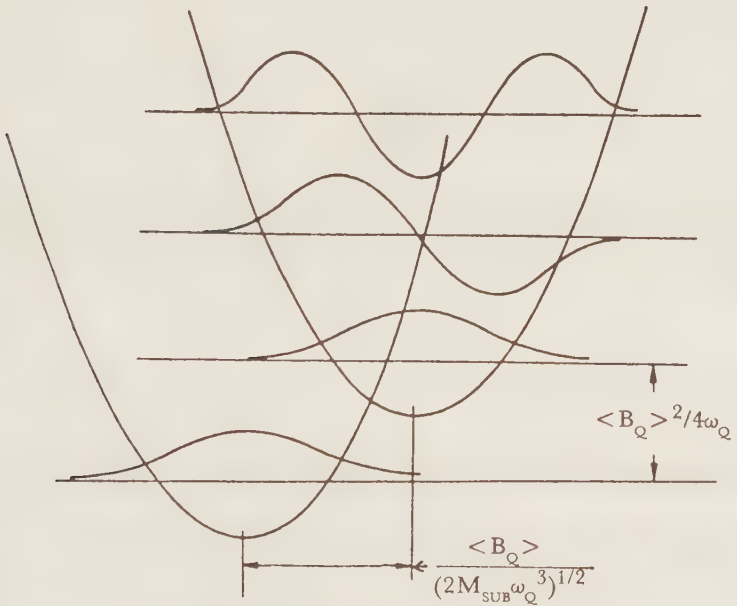


Abb. 42 – Verschobene und unverschobene Phononwellenfunktionen und ihr Überlapp, das quantenmechanische Hilfsmittel zur Beschreibung der lokalen Deformation des Gitters durch das Gasteilchen.

Im Rahmen dieser Darstellung besitzt der nicht - wechselwirkende Phononenterm die Form:

$$H_{PH}^0 = \sum_Q \omega_Q \left(b_Q^\dagger b_Q + \frac{1}{2} \right) \quad (6.2.11)$$

in dem ω_Q die Schwingungsfrequenz der Q -ten Mode repräsentiert.

Die Wechselwirkung zwischen einem ortsfesten Gasteilchen und den ungestörten Phononen resultiert in einer Verzerrung der Festkörperoberfläche, die man bei linearer Kopplung so beschreiben kann, daß man sagt, die zu den Phononen gehörigen harmonischen Oszillatoren seien aus ihre Gleichgewichtslagen verschoben, vibrieren aber mit unveränderter Frequenz (siehe Abb.42). Diese Verschiebung erfolgt natürlich immer so, daß die Gesamtenergie des Systems, d.h. die Energie der Substratome im stationären Feld des Gasteilchens, minimal wird.

Die verschobenen Phononoperatoren sind:

$$\bar{b}_Q = b_Q + \frac{\langle B_Q \rangle}{\omega_Q} \quad (6.2.12)$$

wobei $\langle B_Q \rangle$ der Erwartungswert in einem exakten SCF - Eigenzustand von H_{LOK} ist. Sie führen zu einer neuen Aufspaltung des lokalen Hamiltonoperators

$$H_{LOK} = H_{STAT} + \bar{H}_{PH}^0 + \bar{W}_{GPH} \quad (6.2.13)$$

mit

$$H_{STAT} = \sum_\lambda \epsilon_\lambda n_\lambda + \sum_Q \frac{\langle B_Q \rangle}{\omega_Q} \{ \langle B_Q \rangle - 2B_Q \} \quad (6.2.14)$$

$$\bar{H}_{PH}^0 = \sum_Q \omega_Q \left(\bar{b}_Q^\dagger \bar{b}_Q + \frac{1}{2} \right) \quad (6.2.15)$$

$$\bar{W}_{GPH} = \sum_Q \{ B_Q - \langle B_Q \rangle \} (\bar{b}_Q^\dagger + \bar{b}_Q) \quad (6.2.16)$$

Obwohl die Wechselwirkung (6.2.10) zwischen einem stationären Gasteilchen und der Oberfläche stattfindet, besitzt sie einen dynamischen Charakter, den auch die Transformation zu verschobenen Phononen nicht vollständig

eliminieren kann. H_{LOK} kann also auf diese Weise nicht exakt gelöst werden und deshalb wird die folgende selbstkonsistente Näherung eingeführt:

$$B_Q(\bar{b}_Q^+ + \bar{b}_Q) \simeq \simeq \langle B_Q \rangle (\bar{b}_Q^+ + \bar{b}_Q) + B_Q \langle \bar{b}_Q^+ + \bar{b}_Q \rangle - \langle B_Q \times \bar{b}_Q^+ + \bar{b}_Q \rangle \quad (6.2.17)$$

Damit geht $\bar{W}_{\text{GPH}}$ in eine effektive statische Kopplung über

$$\bar{W}_{\text{GPH}} \rightarrow \bar{W}_{\text{GPH}}^{\text{SC}} = \sum_Q \{ B_Q - \langle B_Q \rangle \} \langle \bar{b}_Q^+ + \bar{b}_Q \rangle \quad (6.2.18)$$

und Gl.(6.2.13) ist dann in den Eigenzuständen von $\bar{H}_{\text{PH}}^0$ diagonal, d.h. es gilt:

$$\langle \bar{b}_Q^+ + \bar{b}_Q \rangle = 0 \quad (6.2.19)$$

und

$$H_{\text{LOK}} \rightarrow H_{\text{LOK}}^{\text{SC}} = H_{\text{STAT}} + \bar{H}_{\text{PH}}^0 \quad (6.2.20)$$

Auf diese Weise ist das verschobene Phononenfeld entkoppelt und die Gas – Oberflächen Wechselwirkung ist auf ein selbstkonsistentes statisches Problem mit einem phononeninduzierten, zusätzlichen Gasatom – Potential reduziert worden.

Die selbstkonsistente Lösung läuft folgendermaßen ab: Zuerst werden reelle Zahlenwerte für $\langle B_Q \rangle$ angenommen, und damit die Version (6.2.20) von H_{LOK} aufgebaut und schließlich diagonalisiert. Mit den somit erhaltenen neuen, ebenfalls reellen (H_{STAT} ist hermitesch) Werte für $\langle B_Q \rangle$ wird dann der Zyklus wiederholt, und das bis zur Selbstkonsistenz.

Die gewünschten Deformationsresonanzen $\{|D\rangle\}$ sind die Eigenzustände von $H_{\text{LOK}}^{\text{SC}}$ und man kann sagen, daß sie ein in Phononen gekleidetes Teilchen beschreiben, da die verschobenen Phononen diejenigen sind, die entkoppelt werden, und nicht die ungestörten.

Zum Beispiel geht im Fall inelastischer Streuung ein 'nacktes' Teilchen im Eingangskanal zuerst zu einem 'gekleideten' in der DR über, wird aber letztlich als 'nacktes' im Ausgangskanal gemessen, da während des Prozesses Energieaustausch mit der 'Kleidung' stattgefunden hat.

Jetzt, da das lokale Problem (zumindestens formal) als gelöst betrachtet werden kann, ist es möglich den Punkt a) zu berücksichtigen.

Die Ankopplung der lokalen Wechselwirkung an das Streukontinuum stellt ein mathematisch äußerst schwieriges Problem dar. Die Schwierigkeit besteht in dem Dimensionsunterschied zwischen der elastischen und der inelastischen Bewegung. In der Tat findet der elastische Streuprozess in einem eindimensionalen Unterraum des gesamten Hilbertraumes statt. Als Ausweg wird eine Renormalisierung des Lippmann – Schwinger – Formalismus (siehe Abschnitt 3.1) bzw. der Gasteilchen – Selbstenergie, in Analogie zum üblichen Vorgehen in der Quantenfeldtheorie benutzt. Eine sorgfältige Analyse dieses Problems ist in der Literatur zu finden [74]. In dieser Dissertation werden die dort abgeleiteten Ausdrücke für die Berechnung von $\langle D | I + \rangle$ verwendet.

Wie der Störungsoperator V aussieht und wie er auf die DR – Zustände wirkt, wird im nächsten Abschnitt ausführlich analysiert. Hier möchten wir noch eine Bemerkung anfügen: da hier das Streuprozess des Gasteilchens betrachtet wird, müssen wir uns mit der im Abschnitt 2.5 beschriebenen Problematik auseinandersetzen. Diese hatte ihren Schwerpunkt bei der Betrachtung des Haftprozesses als Streuproblem im üblichen Sinn und bei den dazugehörigen Schwierigkeiten. Unser Vorschlag für einen Ausweg war die Formulierung des Streuproblems von einem anderen Standpunkt aus, nämlich dem der Elektronenstreuung (siehe Abschnitt 3.3).

Das ist ein Punkt auf den wir noch einmal zurückkommen werden.

6.3 PARAMETRISIERUNG.

Kommen wir nun zur expliziten Bestimmung der T – Matricelemente (6.2.7). Dafür ist es zuerst günstig eine Spezifizierung des Aussehens der Vielteilchenwellenfunktionen, die in Frage kommen, vorzunehmen. Sie sind Funktion sowohl der inneren Freiheitsgrade des Gasteilchens als auch der Koordinaten der elementaren Anregungen des Festkörpers: Mit Bezug auf die Nomenklatur von Abschnitt 3.4, wird zuerst ein Born – Oppenheimer – Ansatz (3.4.1) gemacht, der die Entkopplung der Kernbewegungen von den elektronischen Bewegungen ermöglicht.

Was die Gasmolekülfreiheitsgrade angeht, so werden wir Schwerpunkts- ($p(x)$) und Streckbewegung ($v(z)$) betrachten, d.h.

$$|n\rangle = |p_n(x), v_n(z)\rangle \quad (6.3.1)$$

wobei die Bedeutung des Koordinatenvektors $z = (x, y)$ in Abb.5 klar gemacht wurde. Dies bedeutet, daß wir Ergebnisse präsentieren werden in denen Rotationen des Moleküls nicht berücksichtigt sind.

Als Dissipationsmechanismen im Festkörper werden die Anregung bzw. Vernichtung von sowohl Elektron-Loch Paaren als auch Phononen im Substrat miteinbezogen. Die dazugehörigen Zustände faktorisieren ebenfalls in phononische Zustände $|Q_f\rangle$ bzw. elektronische Zustände $|I_f\rangle$, und die gegenseitige Wechselwirkung ist im Übergangsoperator enthalten.

Schließlich können die Vielteilchenzustände für den asymptotischen Fall so geschrieben werden:

$$\begin{aligned} |F\rangle &= |f\rangle |Q_f\rangle |I_f\rangle \\ &= |p_f(x), v_f(z)\rangle |Q_f\rangle |I_f\rangle \end{aligned} \quad (6.3.2)$$

während die Lage in der Deformationsresonanz durch

$$\begin{aligned} |D\rangle &= |d\rangle |Q_d\rangle |I_d\rangle \\ &= |p_d(x), v_d(z)\rangle |Q_d\rangle |I_d\rangle \end{aligned} \quad (6.3.3)$$

wiedergegeben wird. Die phononische Struktur im Meßkanal ist von $|Q_f\rangle$ dargestellt, und $|Q_d\rangle$ beschreibt die Substratschwingungen in Anwesenheit des Gasteilchens.

Die elektronischen Wellenfunktionen sind durch Slaterdeterminanten (3.4.8) gegeben, wobei angenommen wird, daß für die elektronische Struktur die Deformation adiabatisch stattfindet, d.h. für jeden Abstand z ist sie durch den elektronischen Grundzustand gegeben.

Der Gesamthamiltonoperator wird wie folgt zerlegt:

$$H = H^0 + H_{INT}$$

Der ungestörte Teil H^0 nimmt die Form an

$$H^0 = H_N^0 + H_{PH}^0 + H_{EL}^0 \quad (6.3.4)$$

wobei H_N^0 der Anteil der Kernbewegung ist

$$H_N^0 = T_N + H_{VIB} \quad (6.3.5)$$

und $T_N(x)$ die kinetische Energie des Gasmoleküls ist. Die intramolekulare Schwingung des Teilchens ist mit Hilfe von H_{VIB} , durch folgenden Ausdruck

$$H_{VIB}(x) = \omega_{STR}(x) \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (6.3.6)$$

wiedergegeben. Er ist das Analogon zu Gl.(3.2.5), nur wird hier die Schwingungsfrequenz ω_{STR} als abstandsabhängig angenommen, so daß die experimentell gemessene Änderung dieser Größe mit dem Abstand reproduziert werden kann.

Der ungestörte Phononenterm nimmt die bereits in Gl.(6.2.11) eingeführte Form an:

$$H_{PH}^0 = \sum_Q \omega_Q \left(b_Q^\dagger b_Q + \frac{1}{2} \right) \quad (6.3.7)$$

Für den elektronischen Teil des Hamiltonoperators werden wir die im Kapitel 5 beschriebene Darstellung und die zugehörige Nomenklatur benutzen. Als Folge ist dann

$$H_{EL}^0 = H_A^0 + H_M^0 \quad (6.3.8)$$

wobei die Terme H_A^0 und H_M^0 von Gl.(5.1.2) bzw. Gl.(5.1.3) gegeben sind. Die Wechselwirkung H_{INT} mit den Festkörperanregungen, die zu den Übergängen führt, besteht aus zwei Teilen:

$$H_{INT} = W_{GPH} + W_{EL} \quad (6.3.9)$$

Sowohl die Gas-Phononen Wechselwirkung (W_{GPH}) als auch die mit den Elektron-Loch Paaren (W_{EL}) findet mit dem Gasteilchen-Kernzustand in der Deformationsresonanz statt.

Die Kopplung mit den Substratphononen wurde im vorherigen Abschnitt eingeführt, und lautet

$$W_{\text{EPH}} = \sum_Q V_Q \quad (6.3.10)$$

mit

$$V_Q = \sum_{d,d'} |d' \rangle \langle d'| B_Q | d \rangle \langle d| (b_Q^\dagger + b_Q) \quad (6.3.11)$$

Q ist die Phononenquantenzahl und beinhaltet Beiträge von Wellenzahl sowie Polarisierbarkeit. Der Kopplungsoperator für die Phononen ist durch den Ausdruck

$$\langle d'| B_Q(x) | d \rangle = (2M_{\text{SUB}} \omega_Q)^{-1/2} \langle d'| \frac{d}{dx} V_{\text{STAT}}(x) | d \rangle \quad (6.3.12)$$

definiert, wobei ω_Q die Phononfrequenz und M_{SUB} die Masse der Substratome ist. $V_{\text{STAT}}(x)$ ist das statische Gasatompotential, wobei die Substratome auf ihren Gleichgewichtspositionen festgehalten werden. Die Ableitungen nach den Substratomauslenkungen (siehe Gl.(6.2.9)) können im Fall eines additiven Zweiteilchenpotentials durch die Ableitungen nach der Gasatomkoordinate ersetzt werden [74]. Diese Näherung wird hier angenommen.

Die elektronische Wechselwirkung berücksichtigt den gegenseitigen Einfluß der elektronischen Struktur zwischen Gasmolekül und Oberfläche. Sie ist durch die Gln.(5.1.4) und (5.1.5) gegeben, und kann so dargestellt werden:

$$W_{\text{EL}} = W_{\text{AM}} + V_{\text{AM}} := \sum_L V_L \quad (6.3.13)$$

mit

$$V_L = \sum_{A,s} \sum_{d,d'} \{ |d' \rangle \langle d'| V_{AL}^s(x) | d \rangle \langle d| c_{AS}^\dagger c_{LS} + \text{h.c.} \} \quad (6.3.14)$$

Hier sind die $\{c_{js}^\dagger, c_{js}\}$ Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren für die Elektronen im Zustand j mit Spin s ; A und l sind Indizes für die Molekülorbitale bzw. Metallelektronen. Der elektronische Kopplungsoperator $V_{Al}^s(z)$ ist durch Gl.(5.1.7) definiert.

Jetzt ist es möglich die Übergangsmatrixelemente (6.2.7) für die direkt-inelastische Streuung zu bestimmen. Im Fall der elektronischen Wechselwirkung ist

$$\langle F | W_E | I + \rangle = \sum_L \langle F | V_L | I + \rangle \quad (6.3.15)$$

wobei unter Anwendung von Gl.(6.2.6) gilt:

$$\langle F | V_L | I + \rangle = \sum_D \langle F | V_L | D \rangle \langle D | I + \rangle \quad (6.3.16)$$

An dieser Stelle machen wir die Annahme, daß ein einziger DR - Zustand für unsere Beschreibung genügt. Es ist dann

$$\begin{aligned} \langle F | V_L | D \rangle &= \langle f | K Q_f | L S_f V_L | L S_D \rangle | Q_D \rangle | D \rangle \\ &= \langle f | f \rangle \langle L S_f | V_L | L S_D \rangle \langle P | f \rangle \langle P | Q_f \rangle \langle P | Q_D \rangle \end{aligned} \quad (6.3.17)$$

da V_L nicht auf die Phononenzustände wirkt.

Für das elektronische Matrixelement (siehe Anhang 6.) gilt:

$$\langle L S_f | V_L | L S_D \rangle = V_0^2(x) \bar{G}_{AS}(x) \quad (6.3.18)$$

wobei die Kopplungsstärke V_0 durch Gl.(5.1.18) bzw. (5.2.1) definiert ist, und $\bar{G}_{AS}(z)$ die Adsorbatgreensfunktion (5.1.17) darstellt.

Einsetzen von Gl.(6.3.18) in Gl.(6.3.17) führt letztlich zum Ergebnis:

$$\langle F | V_L | I + \rangle = \sum_D \langle f | V_0^2 \bar{G}_{AS} | D \rangle \langle Q_f | Q_D \rangle \langle D | I + \rangle \quad (6.3.19)$$

Ähnlich geht es bei den phononinduzierten Übergängen zu, indem zuerst

$$\langle F | W_{QPH} | I + \rangle = \sum_Q \langle F | V_Q | I + \rangle \quad (6.3.20)$$

und dann

$$\langle F | V_Q | I + \rangle = \sum_D \langle F | V_Q | D \rangle \langle D | I + \rangle \quad (6.3.21)$$

zu erhalten ist. Die Anwendung von Gl.(6.3.2) bzw. (6.3.3) und die Tatsache, daß der Operator V_Q nur auf die Phononenkoordinaten wirkt, führt

zu:

$$\begin{aligned}\langle F | V_Q | D \rangle &= \langle f | \langle Q_f | \langle \psi_f | V_Q | \psi_d \rangle | Q_d \rangle | d \rangle \\ &= \langle f | \{ \langle \psi_f | \psi_d \rangle \} | d \rangle \langle Q_f | V_Q | Q_d \rangle\end{aligned}\quad (6.3.22)$$

Die Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen ist (siehe Anhang 7.)

$$\langle \psi_f | \psi_d \rangle = \delta_{\mathcal{U}} - i \bar{\Gamma}_{AS} \bar{G}_{AS} \quad (6.3.23)$$

während, unter Berücksichtigung der Gln.(6.3.11) und (6.3.12), für den Term mit der Phononenkopplung gilt:

$$\begin{aligned}\langle Q_f | V_Q | Q_d \rangle &= \langle B_Q \rangle \langle Q_f | (b_Q^\dagger + b_Q) | Q_d \rangle \\ &= \lambda_Q^d \langle Q_f | Q_d \rangle\end{aligned}\quad (6.3.24)$$

wobei

$$\langle B_Q \rangle = \langle d | B_Q(x) | d \rangle \quad (6.3.25)$$

und die Größe λ_Q^d , die Prozessabhängig ist, im folgenden einen Ausdruck bekommen wird.

Einsetzen von Gln.(6.3.24) bzw. (6.3.23) in Gl.(6.3.22) führt letztlich zu:

$$\langle F | V_Q | I+ \rangle = \sum_d \lambda_Q^d \langle f | (\delta_{\mathcal{U}} - i \bar{\Gamma}_{AS} \bar{G}_{AS}) | d \rangle \langle Q_f | Q_d \rangle \langle D | I+ \rangle \quad (6.3.26)$$

Die zwei Übergangsbeiträge (6.3.19) und (6.3.26) können nun zusammengesetzt werden; daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned}\langle F | V_L + V_Q | I+ \rangle &= \sum_d \langle Q_f | Q_d \rangle \langle D | I+ \rangle \cdot \\ &\cdot \langle f | \{ \bar{\Gamma}_{AS} \bar{G}_{AS} \left[\frac{1}{\pi \epsilon_F} - i \lambda_Q^d \right] + \delta_{\mathcal{U}} \lambda_Q^d \} | d \rangle\end{aligned}\quad (6.3.27)$$

wo die elektronische Zustandsdichte ϵ_{EL} durch den Ausdruck (5.1.18) definiert ist.

Es ist hier zu bemerken daß, falls die elastische Elektronenstreuung ($l'=1$) vernachlässigt wird, sich die zwei Übergangsmatrixelemente für Phononen -

bzw. Elektronenkopplung gegenseitig nicht beeinflussen, da sie sich durch einen Phasenfaktor $\exp(i\pi/2)$ unterscheiden.

Die zweite Zeile von Gl.(6.3.27) läßt sich so umformen:

$$\begin{aligned} \langle f | \{ \bar{f} \bar{G}_{AS} [\frac{1}{\pi \epsilon_{EL}} - i \lambda_Q^d] + \delta_{UL} \lambda_Q^d \} | d \rangle &= \\ &= [\frac{1}{\pi \epsilon_{EL}} - i \lambda_Q^d] \langle f | \bar{f} \bar{G}_{AS} | d \rangle + \delta_{UL} \lambda_Q^d \langle f | d \rangle \\ &= [\frac{1}{\pi \epsilon_{EL}} - i \lambda_Q^d] \langle f | d \rangle \langle d | \bar{f} \bar{G}_{AS} | d \rangle + \delta_{UL} \lambda_Q^d \langle f | d \rangle \quad (6.3.28) \end{aligned}$$

Die Kernzustände sind von Gl.(6.3.1) gegeben. Im asymptotischen Fall, d.h. für größere Entfernungen von der Oberfläche, sind die translatorischen und vibratorischen Bewegungen des Gasmoleküls entkoppelt. Das ist im allgemeinen für die Deformationsresonanz nicht der Fall. Trotzdem machen wir an dieser Stelle die Annahme, daß, auch wenn das Teilchen im Oberflächenbereich ist, eine solche Faktorisierung möglich ist, d.h. es wird die Näherung

$$\langle f | d \rangle = \langle p_f | p_d \rangle \langle v_f | v_d \rangle \quad (6.3.29)$$

gemacht. Gl.(6.3.27) wird dann zu:

$$\begin{aligned} \langle f | v_L + v_Q | I + \rangle &= \sum_d \langle p_f | p_d \rangle \langle v_f | v_d \rangle \langle q_f | q_d \rangle \langle D | I + \rangle \cdot \\ &\cdot \{ [\frac{1}{\pi \epsilon_{EL}} - i \lambda_Q^d] \langle d | \bar{f} \bar{G}_{AS} | d \rangle + \delta_{UL} \lambda_Q^d \} \quad (6.3.30) \end{aligned}$$

An dieser Stelle fehlt uns noch die Spezifizierung der Größe λ_Q^d sowie die des 'Eindringfaktors' $\langle D | I + \rangle$, um eine vollständige Beschreibung des Übergangsoperator zu haben.

Dabei stoßen wir aber auf die Schwierigkeiten, die mit dem Haftprozess zusammenhängen. Wie schon gesagt, induziert das einfallende Teilchen zunächst eine lokale, vorübergehende Deformation der Oberfläche. Bereits während dieses Prozesses kann ein Phononenbündel ins Festkörperinnere abgestrahlt werden. Im Fall eines Haftprozesses ist der Endzustand ein an der Oberfläche gebundenes Gasteilchen mit der immer noch vorhandenen lokalen Deformation. Der Haftprozess ist jedoch erst abgeschlossen, wenn diese

nicht – stationäre Störung abgebaut worden ist und das Gasteilchen in einem quasi – statischen, gebundenen Zustand übergegangen ist.

So gesehen, sind also verschiedene Verhalten für die zwei Prozesse zu erwarten. Unter Renormalisierung des Lippmann – Schwinger – Formalismus für die Auswertung des Eindringfaktors im Fall von direkt – inelastischer Streuung erhält man [74]:

$$\gamma_Q^d = \langle B_Q \rangle \sqrt{n_Q + 1} \quad (6.3.31)$$

für den Phononenkopplungsterm, der in Gl.(6.3.24) eingeführt wurde, wobei n_Q die Anzahl der angeregten Phononen darstellt.

In der Ableitung der Form des Produkts zwischen Eindringfaktor $\langle D | I + \rangle$ und Phononenfaktor $\langle Q_f | Q_d \rangle$ wurde angenommen, daß das Gasmolekül in der DR nur zu einem lokalisierten Phononmode α der Frequenz ω_α koppelt. Beim Aufbau von α werden N Phononmoden aus dem Satz $\{Q\}$ miteinbezogen; wenn alle diese Moden mit demselben Gewicht in α anwesend sind, dann sind die Kopplungskonstanten durch den Ausdruck

$$\gamma_\alpha = \langle B_Q \rangle \sqrt{N} \quad (6.3.32)$$

verbunden. Das oben genannte Produkt ist dann [74]:

$$\begin{aligned} \langle Q_f | Q_d \rangle \langle D | I + \rangle &= - \frac{\langle \psi_d | v_i \rangle \langle \psi_f | v_i \rangle \langle \text{STAT} | \psi_i \rangle}{\pi \omega_\alpha (1 - q_d G_d^0)} \cdot \\ &\cdot \exp \left\{ \left(\frac{\gamma_\alpha}{2\omega_\alpha} \right)^2 - \left(\frac{\Delta E_Q}{2\gamma_\alpha} \right)^2 \right\} \cdot \\ &\cdot \exp \left\{ -\frac{1}{\gamma_\alpha^2} \left[(\epsilon_f - \epsilon_d) + \frac{\Delta E_Q}{2} \right]^2 \right\} \end{aligned} \quad (6.3.33)$$

wobei G_d^0 und q_d die ungestörte Greensfunktion bzw. die Selbstenergie für das lokale (d.h. in der DR) Problem darstellen.

$$\Delta E_Q = \epsilon_{Q_f} - \epsilon_{Q_i} = n_Q \omega_Q \quad (6.3.34)$$

ist der von den Phononen verursachte Energieübertrag und

$$\epsilon_f = \epsilon_{pf} + \epsilon_{vf} + \epsilon_{lf} \quad (6.3.35)$$

stellt die energetische Lage im Endzustand der anderen Freiheitsgrade des Systems dar.

Letztlich repräsentiert ϵ_d die obere Kante der Spektralverteilung der Deformationsresonanz (die eine Breite $\lambda_\alpha^2/\omega_\alpha$ besitzt).

Beim Haftprozess müssen die Faktoren in Gl.(6.3.30), die das Heraustreten des Moleküls beschreiben, durch Eins ersetzt werden, da im Endzustand das Gasteilchen noch an der Oberfläche gebunden ist. Das gilt allerdings auch für den Phononenfaktor.

Das Analogon zu Gl.(6.3.31) ist hier:

$$\gamma_Q^d = \sqrt{\pi} \frac{\langle B_Q \rangle^2}{\omega_Q} n_Q \quad (6.3.36)$$

während für den Eindringfaktor gilt:

$$\begin{aligned} \langle D | I \rangle &= -i\pi \frac{(\omega_\alpha / \gamma_\alpha \sqrt{\pi})^{1/2}}{(1 - \gamma_d \gamma_Q)} \\ &\cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{\gamma_\alpha}{2\omega_\alpha} + \frac{(\epsilon_i - \epsilon_d)}{\gamma_\alpha} \right]^2 \right\} \end{aligned} \quad (6.3.37)$$

wobei

$$\epsilon_i = \epsilon_{pi} + \epsilon_{vi} + \epsilon_{li} \quad (6.3.38)$$

in Analogie zu Gl.(6.3.35) ist.

Die Übergangsraten werden dann für eine Substrattemperatur $T_s = 0$ laut Gln.(6.2.3) und (6.2.4) berechnet. Die Störung V ist für die direkt-inelastische Streuung durch Gl.(6.3.9) gegeben und für den Haftprozess durch die einzelnen Komponenten V_I und V_Q . Für die Energieerhaltung gilt:

$$E_F = \epsilon_f + \epsilon_{Qf} \quad (6.3.39a)$$

$$E_I = \epsilon_i + \epsilon_{Qi} \quad (6.3.39b)$$

so daß

$$E_F - E_I = \Delta E_Q + \epsilon_f - \epsilon_i \quad (6.3.40)$$

Für einen festgelegten Anfangszustand $|I\rangle$ sind die Übergangsmatrixelemente nur von ΔE_Q und ϵ_f abhängig; deshalb kann die Summation über die Phononenmoden durch eine konstante Zustandsdichte für die Phononen ersetzt werden, d.h.

$$\Sigma_Q \rightarrow \rho_{PH} = N/\omega_\alpha \quad (6.3.41)$$

Was wir gerne sehen möchten, ist der relative Einfluß der Phononeneffekte in einem Prozess den wir, unter Berücksichtigung von nur Elektron – Loch Paar An- bzw. Abregungen, schon analysiert haben. Deshalb wird hier das System CO/Cu(100), das Hauptthema des 5. Kapitels, analysiert.

Dies hat den Vorteil, daß die Größen $\overline{TG}_{As}$ und ρ_{EL} , die in Gl.(6.3.30) vorkommen, schon berechnet worden sind (siehe Abb.35). Hier werden die zwei wichtigsten Adorbitale $2\pi^*$ und 5σ des wechselwirkenden CO – Moleküls gleichzeitig berücksichtigt.

Die adiabatische Potentialkurve V_{STAT} ist nicht durch die in Abb.32 gezeigte Kurve gegeben, sondern wird (aus technischen Gründe) mit Hilfe eines Morsepotentials (siehe Gl.(4.6.4)) dargestellt. Damit ist die Potentialbarriere nicht vorhanden, aber durch eine geeignete Wahl der Faktoren β und U_O , wird die Struktur des Chemisorptionstopfes gut reproduziert (was in diesem Fall wichtiger ist). Die Werte $\beta = 2.25$ a.u. und $U_O = 200$ meV führen zu einer Lage in der der tiefste gebundene Zustand (in der DR) eine Energie besitzt, die in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für das System liegt.

Die CM – Wellenfunktionen für das statische Potential werden mit der Kubischen – Spline – Interpolation Methode berechnet.

Was die Streckbewegung des CO angeht, so sind nur Abregungen dieses vibratorischen Zustands möglich, da wir für $T_S = 0$ rechnen. Am Anfang befindet sich die Streckbewegung im ersten angeregten Zustand $v_i = 1$, und als mögliche Endzustände sind die Fälle $v_f = 1$ und $v_f = 0$ vorgesehen.

Die CO – Streckfrequenz von Gl.(6.3.6) ist abstandabhängig, und es werden die Werte $\omega_{STR} = 260$ meV für den Gasphasenzustand und $\omega_{STR} = 200$ meV wenn das Molekül in der Deformationresonanz ist, angenommen.

Letztlich muß die Struktur der Substratphononen charakterisiert werden. Wie in Abschnitt 6.2 erläutert ist, wird das Problem in einer selbstkonsistenten Weise gelöst. Als einzige Eingabedaten brauchen wir die Masse des Substratatoms und die typische Schwingungsfrequenz der Atome im Festkörper. In unserem Fall besteht das Substrat aus Kupferatomen mit

$M_{\text{SUB}} = 63 m_H$ (m_H : Protonmasse), während wir in unserem Modell $\omega_\alpha = \omega_Q = 27.2 \text{ meV}$ angenommen haben, was ungefähr die Debye Frequenz für Kupfer entspricht.

Das statische Potential und seine Ableitung sind in Abb.43 dargestellt. Über die Bedeutung von V_{STAT} haben wir schon ausführlich berichtet; der Term dV_{STAT}/dx hat in unsem Modell eine wesentliche Bedeutung, da er für die Bestimmung der Phononenkopplung (siehe Gln.(6.2.9) und (6.3.12)) verantwortlich ist.

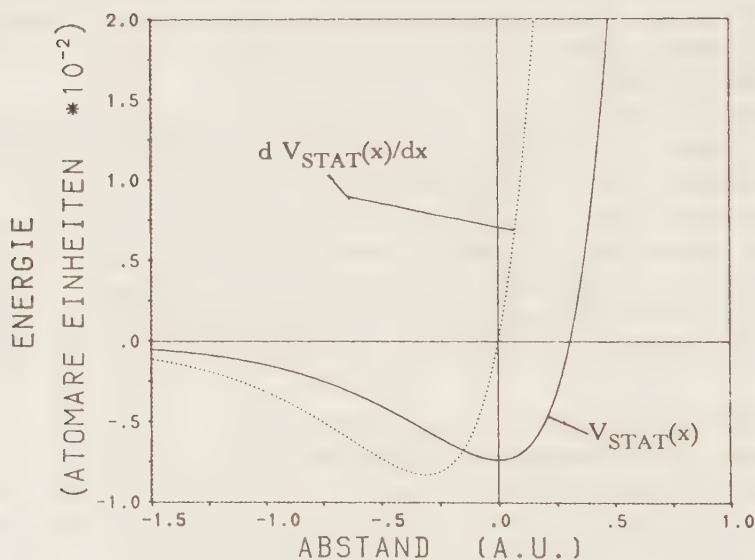


Abb. 43 – Statisches Potential für das System CO/Cu(100) (durchgezogene Linie) und seine Ableitung, die in der Bestimmung der Phononenkopplung eine wichtige Rolle spielt (gepunktete Linie).

6.4 ERGEBNISSE.

Die Durchführung der selbstkonsistenten Rechnung nach der im Abschnitt 6.2 dargestellten Methode liefert uns die gewünschten DR – Zustände. In Abb.44 ist die Amplitude $\langle p_d(z)|z\rangle$ des von uns benutzten Zustandes gezeigt und seine räumliche Positionierung bezüglich des statischen Potentials klar gemacht. Als Ergebnis der SCF – Lösung ist für die phononische Kopplungskonstante der Wert $\lambda_\alpha = 141.5$ meV erhaltbar. Das bedeutet, daß aufgrund des Eindringens des Gasmoleküls in den Oberflächenbereich die zugehörige Verschiebung der Atome – Gleichgewichtslage (siehe Abb.42) für das CO/Cu(100) System 0.342 bohr beträgt.

Die damit erhaltene Deformationsresonanz hat seine energetisch niedrigere Kante bei -562.4 meV und besitzt eine Spektralbreite $\lambda_\alpha^2/\omega_\alpha = 736.8$ meV, so daß letztlich $\epsilon_d = 184.4$ meV ist.

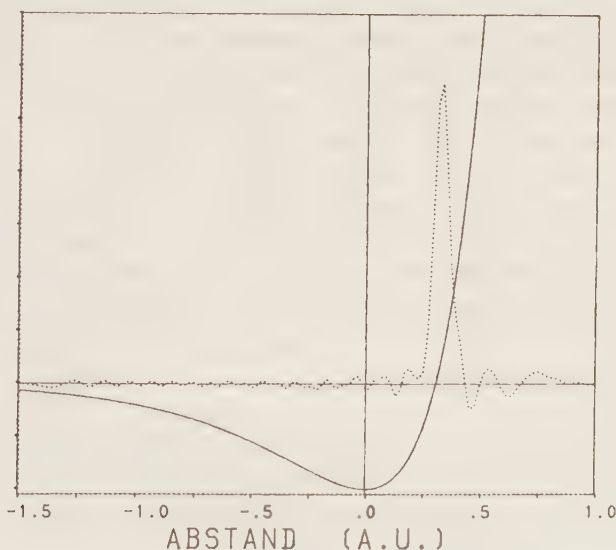


Abb. 44 – Statisches Potential (durchgezogene Linie) und Amplitude des DR – Zustandes (gepunktete Linie) für das CO/Cu(100) System.

In der Berechnung der Übergangsraten sind (zumindestens was die direkt - inelastischen Prozesse betrifft) die Terme $\langle p_f | p_d \rangle$ (siehe Gl.(6.3.30)) und $\langle p_d | V_{\text{STAT}} | p_i \rangle$ (siehe Gl.(6.3.33)), die die Überlappung der CM - Wellenfunktionen relativ zur DR bzw. Eigenzustände des statischen Potentials verwickeln, von großer Bedeutung. Die spektrale Verteilung dieser Faktoren ist in Abb.45 wiedergegeben. Das Auftreten der Minima ist darauf zurückzuführen, daß nur eine Deformationsresonanz berücksichtigt wird; wir werden im weiteren sehen wie dies die Endergebnisse beeinflusst.

Eine explizite Auswertung der energieabhängigen Größe $(1 - q_d G_d^0)$ ist in unserem Fall nicht notwendig, da sie in jeder Rate enthalten ist, und schließlich in den Verzweigungsquotienten (6.2.5) herausfällt.

Wir haben also folgendes Bild: ein CO - Molekül (am Anfang in dem ersten vibratorischen angeregten Zustand) fliegt mit einer gewissen translatorischen Energie in Richtung einer Cu(100) Oberfläche. Sie besitzt eine Substrattemperatur $T_s = 0$. Daraus folgt, daß im Festkörper nur Anregungen von Elektron - Loch Paaren und/oder Phononen stattfinden können; nur so ist die notwendige Energieerhaltung gesichert. Je größer die Energie wird, die die Festkörperanregungen benötigen, desto kleiner wird die der Gasteilchen - Freiheitsgraden (Translationen und/oder Vibrationen).

Damit können wir die direkt - inelastische Streuung und den Haftprozess studieren, sowohl für vibratorische Elastizität als auch im Fall von Abregungen in den Grundzustand der Streckbewegung. Dies geschieht angesichts der verschiedenen Energieübertragsmechanismen, wobei zu sagen ist, daß auch eine direkte mechanische (d.h., weder Anregung von Phononen noch von Elektron - Loch Paaren) Umwandlung zwischen den Gasteilchen - Freiheitsgraden analysierbar wird.

Es ist noch anzumerken, daß (siehe Gln.(6.3.30) und (6.3.31)), wenn kein Elektron - Loch Paar angeregt wird, der damit verbundene Term Null ist, während, wenn kein Phonon emittiert wird (d.h., $n_Q = 0$), dies längst nicht bedeutet, daß keine Phononeneffekte anwesend sind.

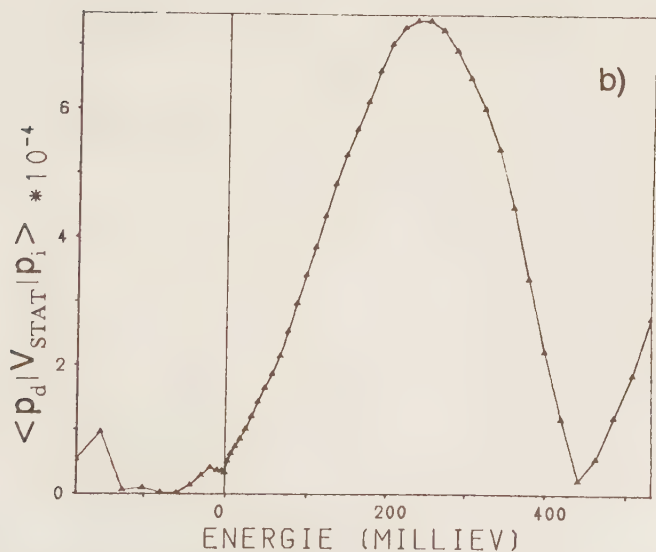
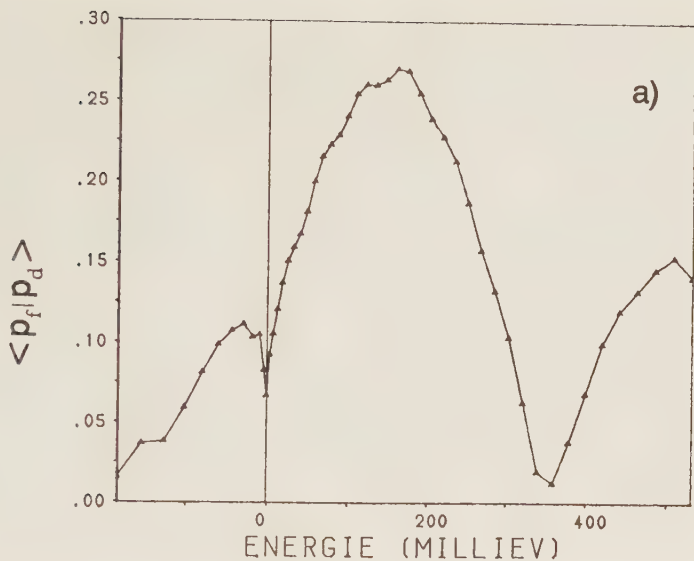


Abb. 45 - Spektrale Verteilung als Funktion der translatorischen Energie der Terme: a) $\langle p_f | p_d \rangle$ (siehe Gl.(6.3.30)) und b) $\langle p_d | V_{STAT} | p_i \rangle$ (siehe Gl.(6.3.33)), die für die Berechnung der Übergangsrate notwendig sind.

Kommen wir nun zu den erhaltenen Übergangswahrscheinlichkeiten. In Abb.46 ist die direkt inelastische Streuung ($\epsilon_{pf} > 0$; $v_f = 1$) als Funktion der einkommenden kinetischen Energie des CO-Moleküls berücksichtigt. Wie schon erwähnt, findet der Prozess mit Hilfe mehrerer Energieaustauschmechanismen statt. Es ist zu sehen wie die Phononen den Hauptanteil an den Übergängen liefern; allerdings, während sie für kleine translatorische Energien das Szenario praktisch beherrschen, wird das Mitspielen der Elektron-Loch Paare umso wichtiger, je größer die Energie wird (in der Abbildung ist der 'rein elektronische' Beitrag nicht gezeigt, da er zu gering ist). Das hat folgenden Grund: ein Anstieg der kinetischen Energie erhöht die Wahrscheinlichkeit von Übergängen mit größerer Energieübertragung. Die Tatsache, daß für große Energien die Phononen an Wichtigkeit verlieren, spiegelt nur den Fakt wieder, daß Vielphononenprozesse seltener vorkommen. Die fehlende direkt-inelastische Streuung unterhalb 27.2 meV ist ein Artefakt des Modells, und darauf zurückzuführen, daß nur eine Phononfrequenz ω_α berücksichtigt wird und nicht das kontinuierliche Phononenspektrum.

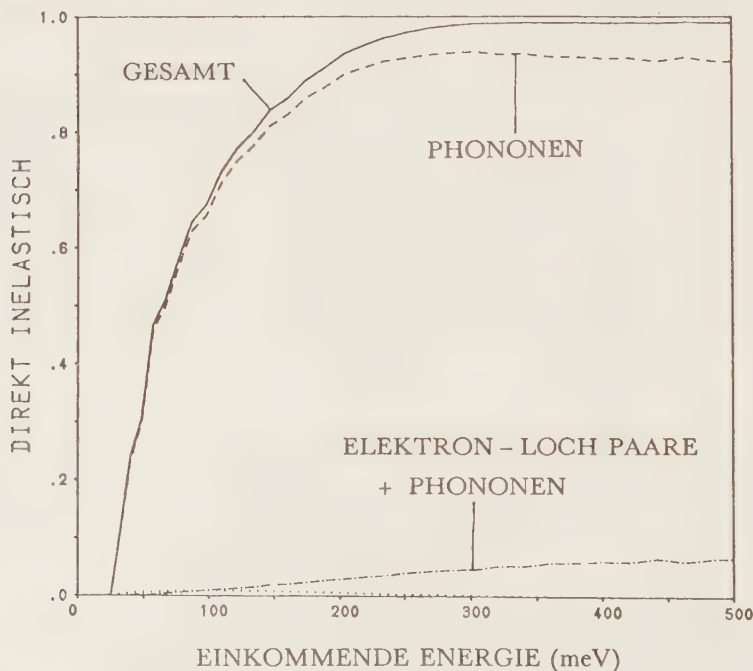


Abb. 46 - Direkt inelastische Streuwahrscheinlichkeit als Funktion der einkommenden kinetischen Energie. Dargestellt sind die Beiträge, die durch Anregungen von Phononen (gestrichelte Linie) bzw. Elektron-Loch Paaren + Phononen (strichpunktierte Linie) verursacht werden, sowie die Summe der zwei Effekte (durchgezogene Linie). ($T_s = 0$)

Werfen wir jetzt einen Blick auf das Verhalten des Haftkoeffizienten (Abb.47). Es ist von den Phononeneffekten geprägt, und geht mit steigendem E_{kin} sehr schnell gegen Null; das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kapitel 4 (der Vergleich ist, aufgrund der nachgeprüften T_s – Unabhängigkeit dieser Größe, gerechtfertigt).

Es zeigt sich, daß im Gegensatz zu den vorher erhaltenen Ergebnissen die vibratorisch unterstützten Haftprozesse einen nicht vernachlässigbar Anteil besitzen. Dies liegt daran, daß der Haftprozess bevorzugt in die gebundenen Zustände dicht unterhalb des Vakuumniveaus erfolgt, d.h. für kleine einkommende kinetische Energien wäre ohne Vibrationsabregung der Energieübertrag an das Metall relativ gering und der Phononenfaktor entsprechend klein. Wenn zusätzlich eine Vibrationsabregung des Gasmoleküls erfolgt, liegt jedoch der Energieübertrag in der Größenordnung von 300 meV, und entspricht damit eine Anzahl von erzeugten Phononen die bei der gegebenen Deformation bevorzugt ist.

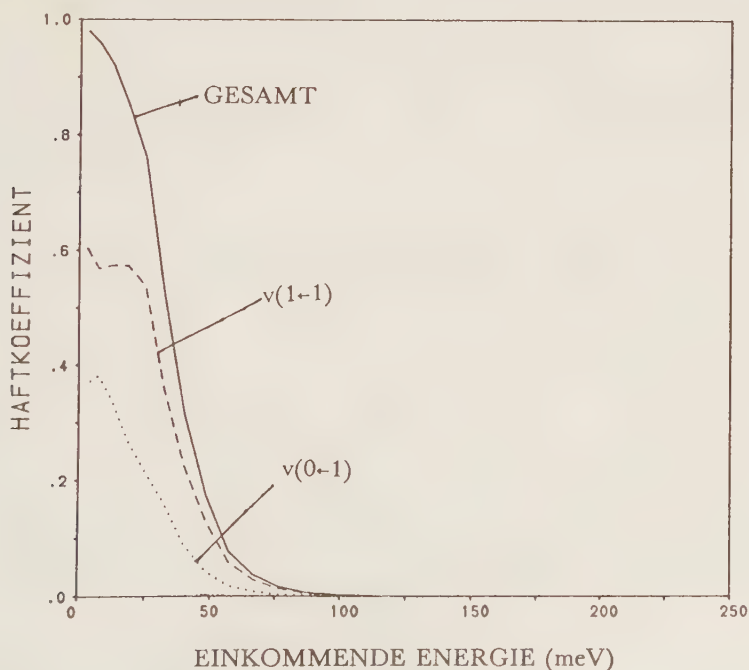


Abb. 47 – Haftkoeffizient als Funktion der einkommenden kinetischen Energie des Moleküls. Dargestellt sind die Beiträge bezüglich elastischer Streuung in der Streckbewegung (gestrichelte Linie) bzw. Vibrationsrelaxation in den Grundzustand (gepunktete Linie), sowie die Summe der zwei Effekte (durchgezogene Linie). ($T_s = 0$ K)

Als letzte Größe nehmen wir den Verzweigungsquotient relativ zur Vibrationsabregung der Streckbewegung unter die Lupe. Die Ergebnisse sind in Abb.48 dargestellt und zeigen deutlicher wie die Elektron-Loch Paare Anregungseffekte verursachen, die mit den phononinduzierten vergleichbar sind. Sie betragen zirka 2 Prozent und sind, ab 100 meV, ziemlich energieunabhängig. Eine etwas detailliertere Erklärung ist für die Spitze, die bei kleineren Energien bemerkbar ist, notwendig. Wie aus Gl.(6.3.33) erkennbar ist, besitzt der Phononenfaktor eine Gaußverteilung, deren Maximum der wahrscheinlichsten Anzahl an emittierten Phononen entspricht. In Abb.46 sieht man, daß diese Verteilung ziemlich breit ist, und daß für Energieüberträge bis zu etwa 300 meV die Phononen bestimmend sind; danach verlieren sie an Gewicht. Das heißt, daß für Prozesse die einen solchen Energieübertrag mitziehen, die nötigen Phononen sofort zur Verfügung stehen.

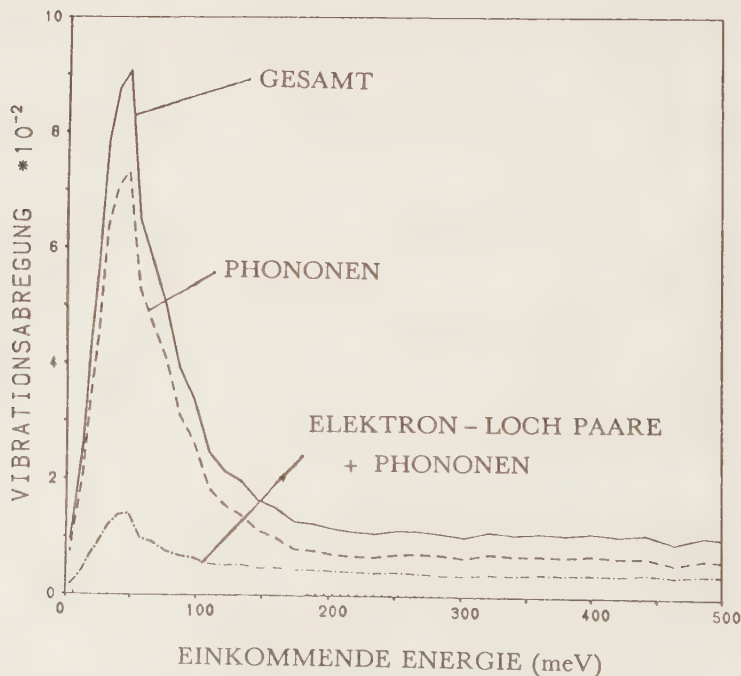


Abb. 48 - Abregungswahrscheinlichkeit ($v_f = 0 - v_i = 1$) der intramolekularen Schwingung als Funktion der einkommenden kinetischen Energie. Nomenklatur wie bei Abb.46 ($T_s = 0$ K).

Um die Abregung $v(0 \rightarrow 1)$ der CO – Schwingung zu erhalten, müssen 260 meV ins Metall abgestrahlt werden, die gerade von den Phononen aufgenommen werden. Es ist also logisch, daß sich für kleine einkommende Energien, solange die Phononen dominierend sind, die elektronischen Effekte nicht durchsetzen können. Anders könnte die Lage bei Anregungen der Streckbewegung aussehen; da $T_s = 0$ ist, können wir sie an dieser Stelle nicht analysieren.

Eine klarere Darstellung der relativen Bedeutung der verschiedenen Anregungsprozesse bekommt man durch Betrachtung der Verteilung der kinetischen Energie im Endzustand für eine bestimmte einkommende Energie. In Abb.49a ist das für drei verschiedene Anfangsenergien gemacht, wenn der Prozess vibratorisch elastisch verläuft. Dabei führen Anregungen im Substrat direkt zu einem Verlust an kinetischer Energie. Im ersten Fall ist die einkommende Energie relativ klein; d.h., der Energieverlust wird nicht so groß sein und nur von den Phononen bestimmt werden. In den restlichen Fällen sieht man, wie mit steigender übertragbarer Energie, die Elektron – Loch Paare ins Spiel kommen, und wie bei einkommenden 270 meV ein mittlerer Energieverlust von ungefähr 110 meV stattfindet (wobei Phononen 90 Prozent beitragen). Hier bedeutet dies, daß bei diesem Prozess im Mittel 3 bis 4 Phononen angeregt werden.

Dieselbe Analyse ist im Fall von Vibrationsrelaxation ($v_f = 0$) möglich, und wird in Abb.49b dargestellt. Hier fordert schon die Abregung 260 meV, und jeder weitere Anstieg in der Energieübertragung verstärkt die Bedeutung der elektronisch vermittelten Übergänge. Für ganz große Anregungsenergien (d.h., kleinere kinetische Energien des Endzustandes) verlieren die Phononen völlig an Gewicht; was man weiter beobachtet, wird nur von den Elektron – Loch Paaren verursacht. Ein solches Übergangsverhalten ist durch eine charakteristische Schulter in der Gesamtverteilung gekennzeichnet.

In diesem Modell ist die Streckfrequenz des CO abstandabhängig (siehe Gl.(6.3.6)). Dies bedeutet, daß die Möglichkeit zu einer mechanisch vermittelten Translations – Vibrations – Kopplung besteht. In Abb.49b sieht man, wie dieser Energieübertragskanal (von dem Grenzwert auf der rechten Seite der Abbildung gegeben, wo weder Elektron – Loch Paare noch Phononen angeregt werden) durchaus nicht vernachlässigbar ist.

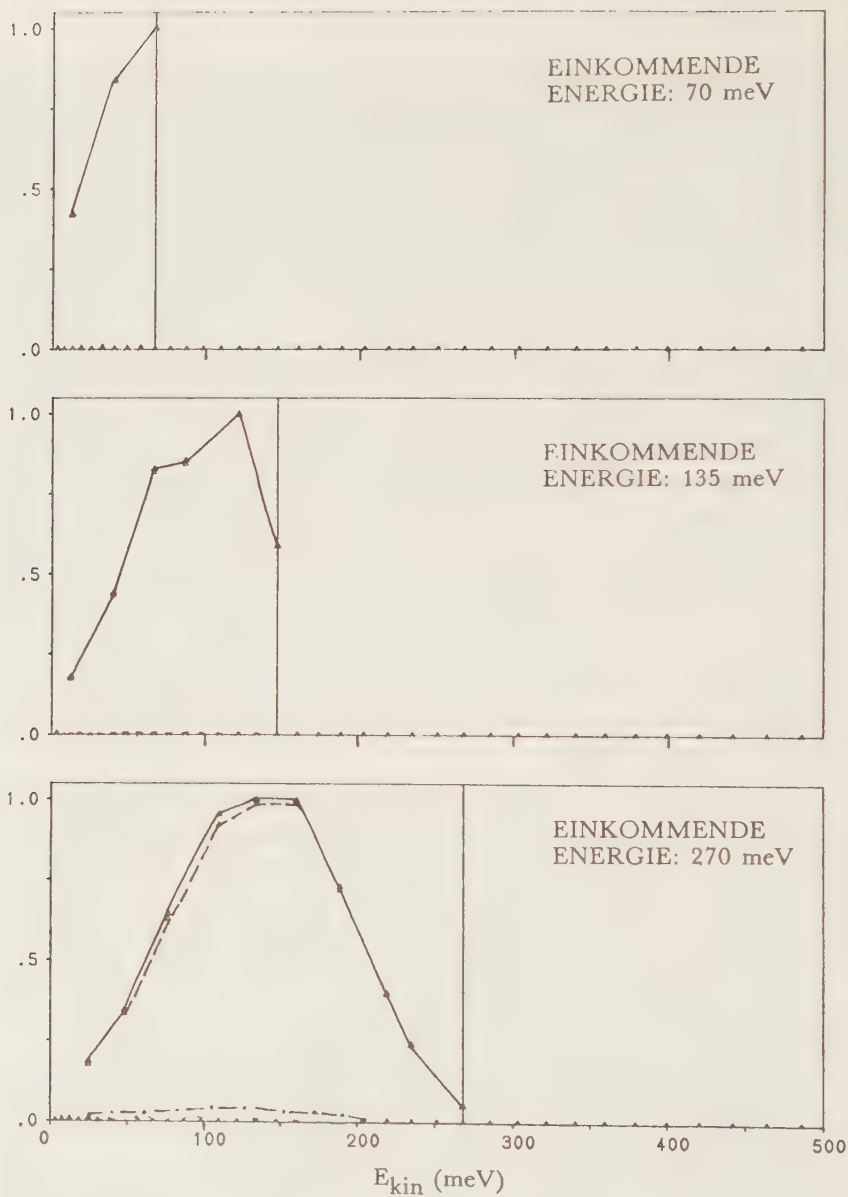


Abb. 49a – Verteilung der kinetischen Energie im Endzustand ($v_f = 1$) für drei verschiedene einkommende Energien. Nomenklatur wie bei Abb. 46 ($T_s = 0$ K).

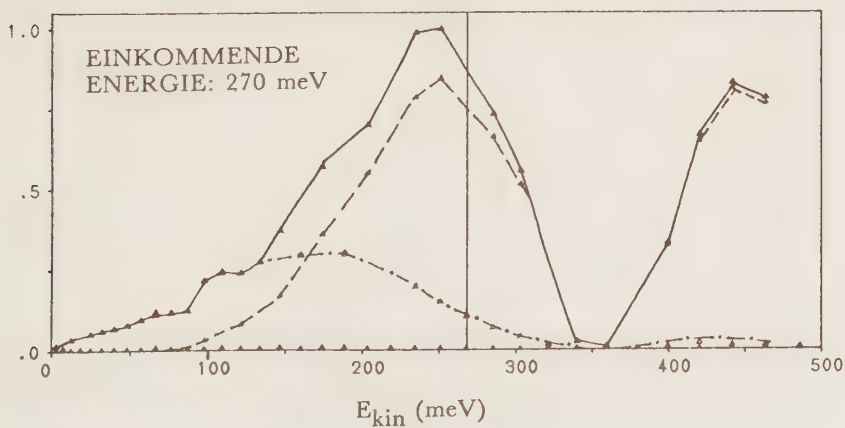
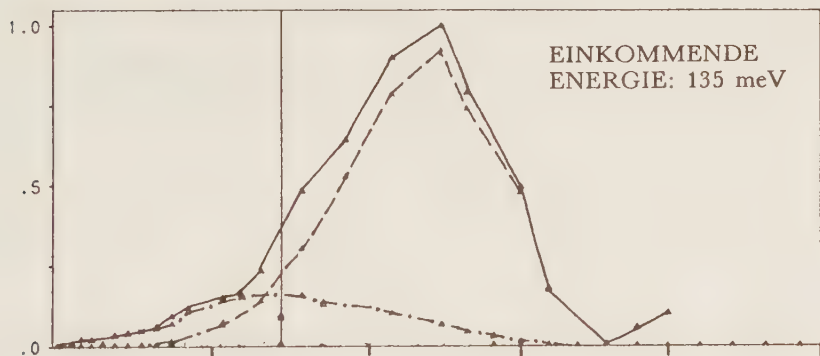
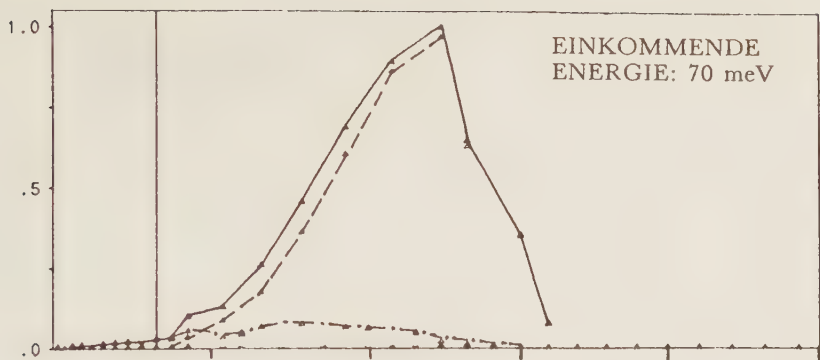


Abb. 49b – Analogon zu Abb.49a im Fall von vibratorischer Abregung ($v_f = 0$).

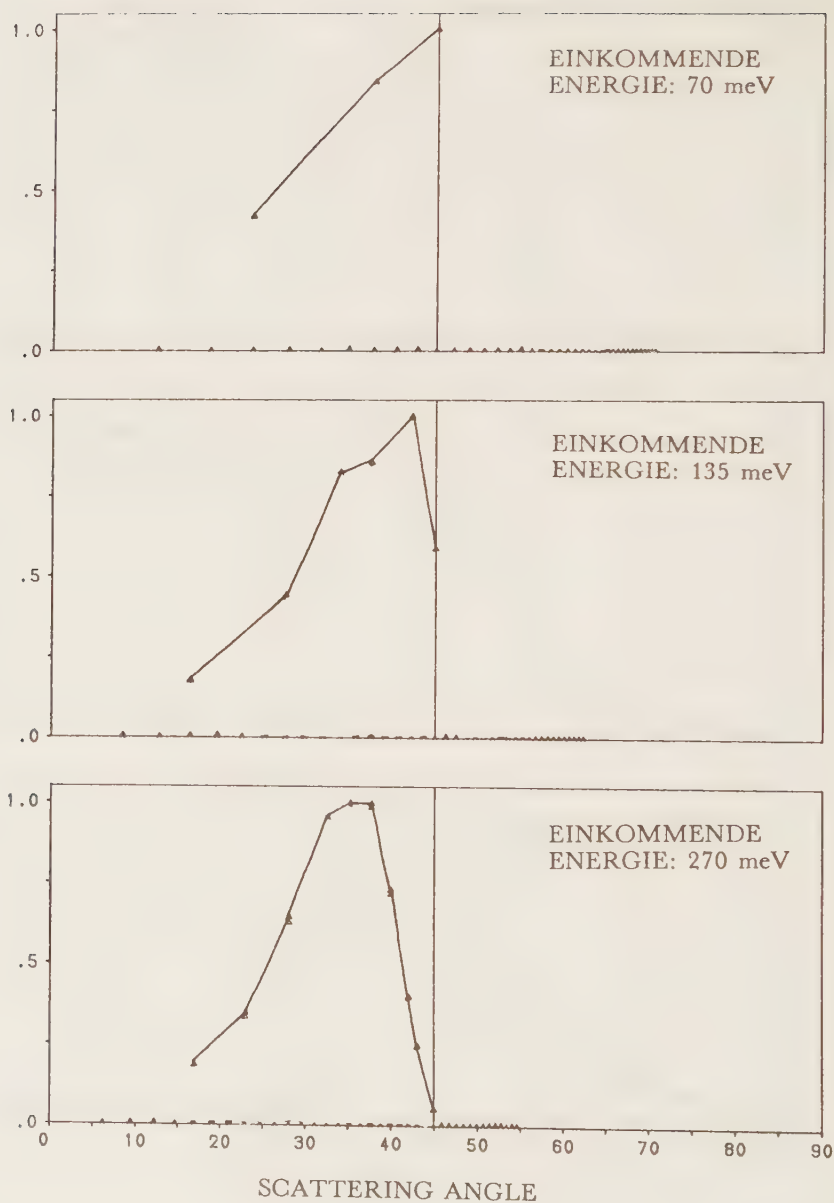


Abb. 50a - Variation des Gesamtbetrages der Winkelverteilung mit der senkrecht einkommenden kinetischen Energie ($T_s = 0$ K; Einfallswinkel $= \pi/4$) im Fall von im ersten angeregten Zustand zurückgestreuten Molekülen ($v_f = 1$).

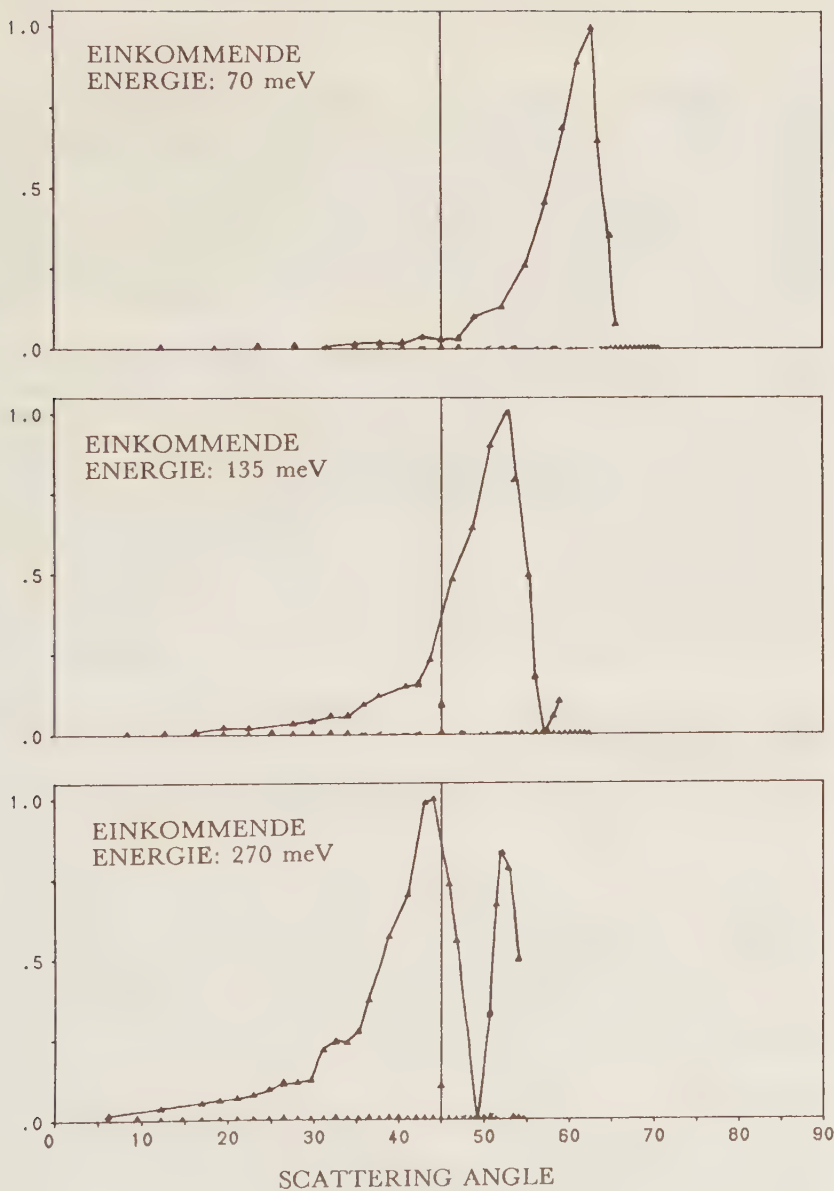


Abb. 50b -- Analogon zu Abb.50a im Fall von vibratorischer Abregung ($\nu_f = 0$).

Es ist außerdem zu notieren (z.B. in der letzten Abbildung) daß es einen Bereich gibt, in dem praktisch keine Intensität anwesend ist (bei etwa 350 meV). Das hängt mit der Form der Spektralverteilungen von Abb.45 zusammen, und weist darauf hin, daß die Betrachtung eines einzigen Deformationszustandes zu manchen Unvollständigkeiten führen kann. Mehrere DR - Zustände würden (aufgrund der gegenseitigen Überlappung) zu verschmierten Spektralverteilungen führen, und damit würde eine Darstellung wie Abb.49 kein 'Loch' aufweisen.

Wenn man bis zum Ende des 5. Kapitels zurückblättert, wird man feststellen, daß die unzufriedenstellende Winkelverteilung ein Indiz für die Notwendigkeit der Betrachtung mehrerer Energieaustauschmechanismen war. Es wäre also wünschenswert die Winkelverteilungen relativ zu dem jetzigen Modell analysieren zu können. Das ist möglich, da (siehe Seite 81) hier der Impuls parallel zur Oberfläche erhalten bleibt. Praktisch könnte man die Ergebnisse der Abbn.49a und 49b dafür benutzen. Auf jeden Fall haben wir die ausgehende kinetische Energie in einen Ausfallwinkel transformiert, und das Resultat für den Gesamtbetrag in den Abbn.50a und 50b dargestellt.

Sie geben die schon analysierten Ergebnisse wieder, und führen zusätzlich zu folgenden Feststellungen:

- a) die Verteilungen für die verschiedenen vibratorischen Zustände sehen nicht ähnlich aus, im Gegensatz zum Anregungsprozess (siehe Abb.24);
- b) die Winkelverteilungen sind deutlich breiter als die, die nur mit elektronischen Energieübertragsmechanismen zu erhalten sind (siehe Abbn.23 und 40). Wie in Abb.50a zu sehen ist, bestätigt sich der Trend, daß je größer die einkommende Energie ist, umso schmaler die relative Winkelverteilung wird. Bedenkt man andererseits, daß $T_s = 0$ ist (für Temperatureffekte siehe Abb.22), so ist zu erkennen welchen Einfluß die zusätzliche Berücksichtigung der Phononen auf die Endergebnisse hat.

Damit haben wir das Ziel, das wir uns für dieses Kapitel gesetzt hatten, erreicht. Aus technischen Gründen war ein direkter Vergleich mit den früheren Resultaten nicht möglich, trotzdem wurde bestätigt, daß eine korrekte Beschreibung der Molekül - Metall Wechselwirkung nur gesichert ist, wenn die Vielfaltigkeit der verschiedenen physikalischen Prozesse vollständig berücksichtigt wird.

7. ZUSAMMENFASSUNG.

Im folgenden, abschließenden Kapitel wird ein Resumee dieser Arbeit, die sich hauptsächlich mit Aspekten der Gas – Oberflächen Wechselwirkung beschäftigte, gezogen.

Eine allgemeine theoretische Beschreibung der Streuprozesse an Oberflächen beinhaltet folgende Hauptschritte:

- A. Die Berechnung von adiabatischen Potentialenergieflächen.
- B. Die Untersuchung der Dynamik auf diesen Hyperflächen.
- C. Die Berücksichtigung von nicht – adiabatischen Übergängen zwischen verschiedenen Potentialflächen.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Betrachtung der Punkte B und C mit besonderem Hinblick auf die Wechselwirkung von kleinen Molekülen mit Metalloberflächen.

Als Ausgangspunkt wurde das Problem in Born – Oppenheimer Näherung und adiabatischer Darstellung behandelt. Die Dynamik des Prozesses wurde im Rahmen einer voll quantenmechanischen Theorie untersucht; nur so ist eine korrekte Behandlung des mikroskopischen Problems garantiert.

Der grundlegende Aspekt der Prozessdynamik ist die Beschreibung der Mechanismen, die die Wechselwirkung steuern. Man muß die Gasphasen – Freiheitsgrade des Moleküls (Translation, Rotationen, Vibrationen) und die elementaren Anregungen des Substrats (Gitterschwingungen, elektronische Anregungen, kollektive Ladungsschwingungen) miteinander koppeln. Plasmonen sind nur in besonderen Situationen von Bedeutung und wurden hier nicht weiter berücksichtigt. Ebenso wird die Ankopplung des Phononenfeldes vernachlässigt.

Bei großen Energieüberträgen kann man im Fall von nicht – adiabatischen Prozessen an Metalloberflächen in erster Näherung den Beitrag der Phononen zum Energieaustauschmechanismus vernachlässigen. Das heißt, daß das Gitter als starr betrachtet wird, und die Erzeugung bzw. Vernichtung von Elektron – Loch Paaren im Metall die einzige zugelassene Substratanregung ist.

Die Berechnung von nicht – adiabatischen Übergängen erfolgt im Formalismus

der Streutheorie unter Verwendung eines Modellhamiltonoperators.

Die Anwendung der Standard - Streutheorie auf Oberflächenprozesse stößt auf formale Schwierigkeiten, die im Grunde mit der Definition und der Behandlung des Haftprozesses zusammenhängen.

Man kann dieses Problem elegant umgehen, indem man das Streuproblem für die Valenzelektronen des Metalls formuliert. Diese sind diejenigen die streuen und die Zielscheibe ist durch das Gasteilchen gegeben.

Die nicht - adiabatische Wechselwirkung wird in einen Störungsterm einbezogen. Die Übergänge sind dann mit Hilfe der T - Matrix - (oder, gegebenenfalls, der K - Matrix -) Formulierung der Streutheorie zu erhalten.

Der erste Schritt ist die Charakterisierung und die Berechnung der Vielteilchenwellenfunktionen des Systems. Aufgrund des Born - Oppenheimer Ansatzes faktorisieren sie zu einem Produkt von Kernwellenfunktionen und elektronischen Vielteilchenwellenfunktionen. Die letzteren sind durch eine Slaterdeterminante gegeben und hängen parametrisch von den Kernkoordinaten ab.

Der zweite Schritt ist, durch Modellierung des Hamiltonoperators die physikalischen Eigenschaften des Prozesses zu charakterisieren. Der neue Aspekt dieser Dissertation besteht darin, sowohl den Festkörper als auch die Kernbewegungen des Teilchens in einem quantenmechanischen Schema zu behandeln; damit ist eine korrekte Beschreibung auch für kleine kinetische Energien sichergestellt.

Ganz entscheidend ist die Betrachtung der Wechselwirkungen, die zwischen den verschiedenen asymptotischen elektronischen Zuständen des Gesamtsystems stattfinden. In einer allgemeinen Formulierung wird der Übergangsoperator für diese Wechselwirkungen aufgestellt und das elektronische Problem in Hartree - Fock - Näherung gelöst. Anschließend führt die Berücksichtigung der Kernwellenfunktionen zur Bildung der vollständigen Übergangsmatrix.

Die Aufstellung der Streumatrix schließt die Energieerhaltung ein und führt letztlich zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten des Prozesses.

Die gesuchten Übergangswahrscheinlichkeiten sind also erhaltbar, vorausgesetzt, daß das elektronische Problem gelöst ist, d.h., daß die zugehörige Greensfunktion bekannt ist. Das bedingt eine detaillierte Modellierung des elektronischen Hamiltonoperators. Je besser diese Beschreibung ist, desto zuverlässiger werden die Resultate.

Zuerst wurde ein orthogonales Anderson – Newns – Modell betrachtet, in dem Spin – und Korrelationseffekte vernachlässigt sind. Hier ist die wesentliche Wechselwirkung die, die zwischen einem einzigen Molekülorbital und den Metallzuständen entsteht. Die elektronischen Übergangsmatrixelemente lassen sich in diesem Fall analytisch berechnen.

Experimente mit Molekularstrahlen sind in Gas – Oberflächen Untersuchungen sehr verbreitet und können in der Bestimmung der vibratorischen Eigenschaften der Gasphase sehr behilflich sein.

Dazu wurden Rechnungen durchgeführt, in denen diatomare Gasmoleküle in Wechselwirkung mit sog. sp – Band Metallen stehen. Rotationszustände des Moleküls wurden nicht berücksichtigt, und die Analyse diente hauptsächlich der Charakterisierung von Ab – bzw. Anregungen der Gasphasen – Intramolekularschwingung als Funktion des Zustandes der Schwerpunktsbewegung.

Im Fall eines auf einer Ag – Oberfläche adsorbierten CO – Moleküls führt die Berechnung von nicht – adiabatisch – induzierten Relaxationprozessen zu einer Vibrationslebensdauer, die sowohl mit anderen theoretischen Abschätzungen als auch mit experimentellen Messungen gut übereinstimmt.

Es ist weiterhin möglich, das Verhalten von streuenden Molekülen zu studieren und (für Substrattemperaturen größer Null) nicht nur Erzeugung sondern auch Vernichtung von Elektron – Loch Paaren im Metall miteinzubeziehen. Damit ist ein direkter Vergleich mit experimentellen Untersuchungen von Vibrationsanregungen in ähnlichen Systemen möglich.

Unter Anwendung von realistisch modellierten Potentialkurven (Morsepotential + langreichweitigem van der Waals – Anteil) für die Schwerpunktsbewegung wird die ganze Palette von möglichen Endkanälen bezüglich des translatorischen (elastische, direkt – inelastische und Haftprozesse) und vibratorischen Zustands der Gasphase untersucht.

Eine gute Übereinstimmung mit den gerade angesprochenen Ergebnissen, insbesondere was Haftkoeffizient, Temperatureffekte und Bestimmung der Aktivierungsenergie für Vibrationsanregungen betrifft, liefern die für das CO/Ag System modellierten Rechnungen.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten für den Anregungsprozeß zeigen aber die Grenzen des Modells. Die Wechselwirkung jeweils der $2\pi^*$ und 5σ CO – Molekülorbitale mit den Metallzuständen führt zu Ergebnissen, die zwar qualitativ aber nicht quantitativ zufriedenstellend sind. Dies ist hauptsächlich

auf die zu grobe Modellierung im elektronischen Teil des Hamiltonoperators zurückzuführen.

Zusätzlich erhält man auch, über die Winkelverteilung der zurückgestreuten Moleküle, die Verteilung der kinetischen Energie im Endzustand.

Neben einer guten Übereinstimmung mit manchen experimentellen Befunden, zeigt sich auch die Notwendigkeit der Berücksichtigung von zusätzlichen Energieübertragsmechanismen, da sich die theoretisch berechneten Winkelverteilungen für höhere einkommende kinetische Energien als zu schmal erwiesen.

Eine Analyse des Einflusses der Kurvenform des adiabatischen Potentials auf die Endergebnisse zeigt außerdem, wie eine voll quantenmechanische Behandlung des Prozesses nicht nur einen formalen Wunsch erfüllt, sondern auch eine notwendige Lösung darstellt, da Quanteneffekte selbst für relativ schwere Teilchen (wie es das CO-Molekül ist) auf die Resultate durchschlagen.

Eine deutlich zuverlässigere Beschreibung der elektronischen Wechselwirkung erhält man, wenn sowohl Spin- als auch Vielelektroneneffekte einbezogen werden. Nicht nur das, sondern auch die gleichzeitige Behandlung aller Molekülorbitale und eine realistischere Darstellung der Abstandsabhängigkeit von Adorbalenergien und Kopplungsoperatoren bietet das Doyensche Modell für den elektronischen Hamiltonoperator.

Der bereits allgemein formulierte Übergangsoperator kann an dieses Modell angepaßt werden und wird anschließend in selbstkonsistenter Weise in (spin-unrestricted) Hartree-Fock-Näherung gelöst. Er liefert auch die zu verschiedenen elektronischen Konfigurationen gehörenden Potentialkurven des betrachteten Systems.

Die durchgeführten Rechnungen für das System CO/Cu(100) erlauben zuerst einen Einblick in die Wirkung der verschiedenen Molekülorbitale. Die Effekte der tieferliegenden 1π - und 4σ -Orbitale erweisen sich als vernachlässigbar im Gegensatz zu denen des 5σ -Orbitals, und insbesondere denen des diffusen $2\pi^*$ -Orbitals.

Die vibratorischen Anregungswahrscheinlichkeiten passen in diesem Fall sehr gut zu den verfügbaren experimentellen Daten und zeigen deutlich, wie wichtig die Abweichungen sind, die sich durch den verbesserten Ansatz ergeben.

Die besondere Gestalt der CO/Cu(100) Potentialkurve (Chemisorptions- und Physisorptionsminimum durch eine Potentialbarriere getrennt) führt zu Ergebnissen, die das Bedürfnis nach einer globalen quantenmechanischen Behandlung verstärken. Nur damit können die durch die Barriere entstehenden Tunneleffekte, die in den Resultaten klar zu erkennen sind, behandelt werden.

Letztlich stellt man fest, daß sich die eingeführten Verbesserungen der Beschreibung der elektronischen Wechselwirkung in den Winkelverteilungen nicht auswirken. Das weist darauf hin, daß die Vernachlässigung von Phononeneffekten nicht ganz gerechtfertigt war.

Deshalb wurde eine Theorie entwickelt die, zusätzlich zu den elektronischen Anregungen auch die Reaktion des Substratgitters auf das Eindringen des Gasteilchens in den Oberflächenbereich und seine Wechselwirkung mit den Gasphasen – Freiheitsgraden beinhaltet.

Dies bedeutet auch eine Umformulierung des Streuproblems, das diesmal vom Standpunkt des Gasteilchens aus zu betrachten ist. Die immer bestehenden formalen Schwierigkeiten in der Behandlung der Streuprozesse an Oberflächen werden hier gemäß einer Renormalisierung des Lippmann – Schwinger – Formalismus umgangen.

Unter Benutzung von Partitionstechniken und mit der Einführung des Konzepts der Deformationsresonanz ist es möglich, einen Hamiltonoperator zu entwickeln, der die zu grunde liegende Physik enthält und einfach genug ist, um eine relativ genaue Berechnung der Übergangsmatrixelemente des Prozesses zu erlauben.

Hauptvorteil des Verfahrens (das selbstverständlich in quantenmechanischer Weise behandelt wird) ist die Möglichkeit zur gleichzeitigen Behandlung aller berücksichtigten Dissipationsmechanismen inklusive der gegenseitigen Wechselwirkungen.

Die Vielteilchenwellenfunktionen ergeben sich immer noch aus einem Born – Oppenheimer – Ansatz; im Übergangsoperator sind die elektronischen Aspekte durch das Doyensche Modell wiedergegeben, während die Parametrisierung der phononischen Effekte in selbstkonsistenter Weise erfolgt.

Für das bereits untersuchte System CO/Cu(100) wurden Rechnungen durchgeführt, bei denen das Hauptinteresse der Frage galt, ob und inwiefern

die zusätzlich möglichen Anregungen von Substratphononen zu den vibratorisch inelastischen Prozessen beitragen.

Die Ergebnisse (für Substrattemperatur Null) zeigen im wesentlichen, daß bei kleineren Energieübertragen die Übergänge von den Phononen dominiert werden. Je größer der Energieübertrag wird, umso wichtiger erweisen sich nicht-adiabatische Prozesse. Das spiegelt die Tatsache wieder, daß Vielphononenprozesse mit geringerer Wahrscheinlichkeit als Ein- oder Zweiphononenprozesse stattfinden.

Deshalb treten in Prozessen, wo Änderungen des vibratorischen Zustandes vorkommen, deutliche Effekte durch die Anregung von Elektron-Loch Paaren auf. In manchen Fällen ist auch die Anwesenheit von mechanisch vermittelten Konversionen zwischen molekularen Freiheitsgraden festzustellen.

Die mit diesem Modell erhaltenen Winkelverteilungen enthalten nicht die Unvollständigkeiten der anderen Behandlungen, d.h. sie sind auch für relativ hohe einkommende translatorische Energien ziemlich breit, wie es auch die experimentelle Praxis zeigt.

Insgesamt liefert diese Behandlung sehr zufriedenstellende Ergebnisse, was ein Indiz dafür ist, daß auch phononvermittelte Effekte einen wesentlichen Anteil an der Gas-Metall Wechselwirkung haben.

8. ANHÄNGE.

ANHANG 1.

Betrachten wir den Operator F

$$F = \sum_{\alpha, \beta} c_{\beta}^{\dagger} \langle \beta | F | \alpha \rangle c_{\alpha} \quad (\text{A1.1a})$$

der in Matrixnotation die Form

$$F = \underline{c}^{\dagger} F \underline{c} \quad (\text{A1.1b})$$

annimmt, wobei $\underline{c}$ ein Spaltenvektor ist und $\underline{c}^{\dagger}$ seine hermitisch konjugierte Version. Jetzt definieren wir neue Operatoren $\hat{c}$, die aus den alten durch Anwendung eines Operators U hervorgehen:

$$\hat{\underline{c}} = U \underline{c} \quad (\text{A1.2a})$$

$$\hat{\underline{c}}^{\dagger} = (U \underline{c})^{\dagger} = \underline{c}^{\dagger} U^{\dagger} \quad (\text{A1.2b})$$

Diese Transformation erhält das Skalarprodukt,

$$\hat{\underline{c}}^{\dagger} \hat{\underline{c}} = \underline{c}^{\dagger} U^{\dagger} U \underline{c} = \underline{c}^{\dagger} \underline{c}$$

nur im Fall eines unitären Operators, so daß

$$U^{\dagger} = U^{-1} \quad (\text{A1.3})$$

gilt. Durch Auflösung von (A1.2a,2b) erhält man

$$\underline{c} = U^{\dagger} \hat{\underline{c}} \quad (\text{A1.4a})$$

$$\underline{c}^{\dagger} = \hat{\underline{c}}^{\dagger} U \quad (\text{A1.4a})$$

Einsetzen von (A1.4a,4b) in (A1.1b) bringt:

$$F = \hat{\underline{c}}^{\dagger} U F U^{\dagger} \hat{\underline{c}}$$

so daß, wenn wir

$$\hat{F} = U F U^\dagger \quad (\text{A1.5a})$$

bzw. $F = U^\dagger \hat{F} U \quad (\text{A1.5b})$

definieren, in der neuen Basis

$$F = \hat{C}^\dagger \hat{F} \hat{C} \quad (\text{A1.6})$$

das Analogon zu (A1.1b) ist.

ANHANG 2.

Wir wollen, unter Benutzung von Gl.(4.2.2) und (4.2.4a - c) einen Ausdruck für den Term $\langle A|G|A \rangle$ geben. Dafür benötigen wir zusätzlich auch die Bedingungen

$$\langle A|V|K \rangle = \langle K|V|A \rangle^* \quad (A2.1a)$$

$$\langle A|V|A \rangle = \langle K|V|K' \rangle = 0 \quad \forall K, K' \quad (A2.1b)$$

und
$$\Pi = |A\rangle\langle A| + \sum_K |K\rangle\langle K|, \quad (A2.2)$$

die die im Abschnitt 4.1 beschriebenen Eigenschaften des elektronischen Modells repräsentieren. Es gilt:

$$\begin{aligned} \langle A|G|A \rangle &= \langle A|G_0|A \rangle + \langle A|G_0V|A \rangle \\ &= \langle A|G_0|A \rangle + \langle A|G_0|A \rangle \langle A|V|A \rangle \\ &= \langle A|G_0|A \rangle + \sum_K \langle A|G_0|A \rangle \langle A|V|K \rangle \langle K|G|A \rangle \end{aligned} \quad (A2.3)$$

Die selbe Prozedur kann für $\langle K|G|A \rangle$ angewendet werden und bringt:

$$\begin{aligned} \langle K|G|A \rangle &= \langle K|G_0|A \rangle + \langle K|G_0V|A \rangle \\ &= \langle K|G_0|K \rangle \langle K|V|A \rangle \\ &= \langle K|G_0|K \rangle \langle K|V|A \rangle \langle A|G|A \rangle \end{aligned} \quad (A2.4)$$

Einsetzen von Gl.(A2.4) in Gl.(A2.3) führt zu

$$\begin{aligned} \langle A|G|A \rangle &= \langle A|G_0|A \rangle + \\ &\quad + \langle A|G_0|A \rangle \langle A|G|A \rangle \sum_K \langle A|V|K \rangle \langle K|G_0|K \rangle \langle K|V|A \rangle \\ &= \langle A|G_0|A \rangle \left\{ 1 - \langle A|G_0|A \rangle \sum_K |V_{AK}|^2 \langle K|G_0|K \rangle \right\}^{-1} \\ &= \left\{ [\langle A|G_0|A \rangle]^{-1} - \sum_K |V_{AK}|^2 \langle K|G_0|K \rangle \right\}^{-1} \end{aligned}$$

und schließlich ergibt sich:

$$G_A := \langle A|G|A \rangle = \left\{ E - G_A - \sum_K \frac{|V_{AK}|^2}{E - G_K} \right\}^{-1} \quad (A2.5)$$

ANHANG 3.

Wir wollen zeigen, daß für ein hermitesches K der Operator S UNITÄR ist, d.h. es gilt

$$S^\dagger S = S S^\dagger = \mathbb{1} \quad (\text{A3.1})$$

Aus Gl.(4.3.2) hat man

$$S = (1 - i\pi\epsilon K)(1 + i\pi\epsilon K)^{-1} \quad (\text{A3.2})$$

daraus folgt:

$$S^\dagger = (1 - i\pi\epsilon K)^{-1} (1 + i\pi\epsilon K) \quad (\text{A3.3})$$

und schließlich:

$$\begin{aligned} S^\dagger S &= (1 - i\pi\epsilon K)^{-1} (1 + i\pi\epsilon K) (1 - i\pi\epsilon K) (1 + i\pi\epsilon K)^{-1} \\ &= (1 - i\pi\epsilon K)^{-1} (1 - i\pi\epsilon K) (1 + i\pi\epsilon K) (1 + i\pi\epsilon K)^{-1} \\ &= \mathbb{1} \cdot \mathbb{1} = \mathbb{1} \end{aligned} \quad (\text{A3.4})$$

wobei die Kommutationsrelation

$$[(1 + i\pi\epsilon K), (1 - i\pi\epsilon K)] = 0 \quad (\text{A3.5})$$

benutzt wurde.

Im Fall des Produkts $SS^\dagger$ ist die Prozedur identisch.

ANHANG 4.

Es soll, im Fall adiabatischer Kopplung (d.h. Wechselwirkung unabhängig vom Abstand), die Äquivalenz der T- und K-Matrixmethoden gezeigt werden. Aus Gl.(4.3.8) folgt

$$K_{LK} = V_0^2 G_A^{(0)} = \frac{V_0^2}{[E_K - E_A - (V_0^2/2\alpha^2)E_K]} = - \frac{V_0^2}{E_A} \quad (A4.1)$$

wobei die Annahme $\epsilon_K = 0$ gemacht worden ist.

Laut Gl.(4.3.2) ist dann das Streumatrixelement:

$$\begin{aligned} S_{(K)} &= \frac{1 - i\pi \rho K}{1 + i\pi \rho K} \\ &= \frac{1 - i\pi \rho (-V_0^2/E_A)}{1 + i\pi \rho (-V_0^2/E_A)} = - \frac{E_A + i\pi \rho V_0^2}{E_A - i\pi \rho V_0^2} \end{aligned} \quad (A4.2)$$

Aus Gl.(4.3.9) erhält man

$$\begin{aligned} T_{LK} &= V_0^2 G_A^{(+)} = \frac{V_0^2}{[E_K - E_A - (V_0^2/2\alpha^2)E_K + i\Gamma(E_K)]} \\ &= V_0^2 / [-E_A + i\Gamma(0)] \end{aligned} \quad (A4.3)$$

und das dazugehörige S-Matrixelement ist

$$\begin{aligned} S_{(T)} &= 1 - 2\pi i \rho T = 1 - 2\pi i \rho V_0^2 / [-E_A + i\Gamma(0)] \\ &= \frac{-E_A + i\Gamma(0) - 2\pi i \rho V_0^2}{-E_A + i\Gamma(0)} \end{aligned} \quad (A4.4)$$

Wenn nun Gl.(4.2.15) berücksichtigt wird, hat man

$$\Gamma(0) = \pi \rho V_0^2 \quad (A4.5)$$

und schließlich:

$$S_{(K)} = - \frac{E_A + i\Gamma(0)}{E_A - i\Gamma(0)} = S_{(T)} \quad (A4.6)$$

ANHANG 5.

Die Wellenfunktion

$$\phi(x) = \int_{p-\Delta p}^{p+\Delta p} dk \sin(kx) \quad (\text{A5.1})$$

soll normiert werden. Durch Integration von Gl.(A5.1) erhält man

$$\begin{aligned} \phi(x) &= \left[-\frac{1}{x} \cos(kx) \right]_{p-\Delta p}^{p+\Delta p} \\ &= \frac{1}{x} \{ \cos(px - \Delta p \cdot x) - \cos(px + \Delta p \cdot x) \} \\ &= \frac{2}{x} \sin(px) \sin(\Delta p \cdot x) \end{aligned} \quad (\text{A5.2})$$

wobei die Identität

$$\cos(A+B) = \cos A \cos B - \sin A \sin B \quad (\text{A5.3})$$

benutzt wurde. Die Normierungsbedingung lautet:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\phi(x)|^2 = 1 \quad (\text{A5.4a})$$

wobei $x < 0$ das Innere des Festkörpers bezeichnet. Da im Metall die Amplitude der Wellenfunktion Null sein muß, wird Gl.(A5.4a) zu

$$\int_0^{+\infty} dx |\phi(x)|^2 = 1 \quad (\text{A5.4b})$$

Aus Gl.(A5.2) folgt:

$$|\phi(x)|^2 = \frac{4}{x^2} \sin^2(px) \sin^2(\Delta p \cdot x)$$

Nach 'I.S.Gradshteyn, I.W.Ryzhik: - Tables of Integrals, Series and Products - (Academic, New York 1965) Eq.(3.828.9)' gilt:

$$\int_0^{\infty} dx \frac{\sin^2(ax) \sin^2(bx)}{x^2} = \begin{cases} \pi\alpha/4 & (0 \leq \alpha \leq \beta) \\ \pi\beta/4 & (0 \leq \beta \leq \alpha) \end{cases} \quad (\text{A5.5})$$

so daß man unter der Annahme $\Delta p < p$ erhält

$$\int_0^{\infty} dx |\phi(x)|^2 = \pi \Delta p \quad (\text{A5.6})$$

Damit ist die normierte Wellenfunktion als

$$\phi(x) = \frac{2}{(\pi \Delta p)^{1/2}} \sin(\Delta p \cdot x) \frac{\sin(px)}{x} \quad (\text{A5.7})$$

gegeben.

ANHANG 6.

Das Matricelement

$$\langle l s_f | V_l | l s_d \rangle \quad (\text{A6.1})$$

soll berechnet werden. Im Fall von festgelegten Adorbital- bzw. Spinzuständen, ist durch die Definition (6.3.14) folgendes zu erhalten:

$$\begin{aligned} \langle l s_f | V_l | l s_d \rangle &= \left\{ V_{lA}^S \langle l s_f | C_{AS}^\dagger C_{lS} | l s_d \rangle + \text{h.c.} \right\} \\ &= V_{lA}^S \langle l s_f | C_{lS}^\dagger C_{AS} | l s_d \rangle \end{aligned} \quad (\text{A6.2})$$

wobei das Ergebnis von Gl.(5.1.10) benutzt worden ist.

Dieselbe Prozedur wie im Abschnitt 5.1 (siehe Gl.(5.1.11) bis (5.1.18)) führt letztlich zu:

$$\langle l s_f | V_l | l s_d \rangle = V_0^2(\vec{x}) \bar{G}_{AS}(\vec{x}) \quad (\text{A6.3})$$

ANHANG 7.

Wir wollen die Überlappung

$$\langle \psi_f | \psi_D \rangle \quad (\text{A7.1})$$

der elektronischen Wellenfunktionen berechnen (und werden im folgenden den Spinindex s unterdrücken).

Die Lippmann - Schwinger Gleichung für den elektronischen Zustand in der Deformationsresonanz lautet:

$$|\psi_D\rangle = |\psi'\rangle + G V |\psi'\rangle \quad (\text{A7.2})$$

so daß Gl.(A7.1) liefert:

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | \psi_D \rangle &= \langle \psi | \psi' \rangle + \langle \psi | G V |\psi' \rangle \\ &= \langle \psi | \psi' \rangle + \langle \psi | G | A \rangle \langle A | \psi' \rangle + \sum_{\lambda} \langle \psi | G | \lambda \rangle \langle \lambda | \psi' \rangle \\ &= \langle \psi | \psi' \rangle + \langle \psi | G | A \rangle \langle A | \psi' \rangle \\ &= \langle \psi | \psi' \rangle + \langle \psi | G | B \rangle \langle B | A \rangle \langle A | \psi' \rangle \end{aligned} \quad (\text{A7.3})$$

wobei die Gln.(A2.2),(A2.1b) sowie (A2.4) in Folge eingesetzt worden sind.

Wenn nun der Ausdruck (4.2.2b) für die ungestörte Greensfunktion, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß wir auf der Energieschale arbeiten (siehe Gl.(4.2.7)), eingesetzt wird, so erhalten wir

$$\langle \psi_f | \psi_D \rangle = \langle \psi | \psi' \rangle - i\pi \delta(E - E_\lambda) \langle \psi | A \rangle \langle A | \psi' \rangle \quad (\text{A7.4})$$

Einsetzen von Gl.(4.2.15) und die Betrachtung des spezifizen elektronischen Modells (siehe Abschnitt 5.1) bringt Gl.(A7.4) in die Form:

$$\langle \psi_f | \psi_D \rangle = \langle \psi | \psi' \rangle - i \bar{\Gamma}_{AS} \bar{G}_{AS} \quad (\text{A7.5})$$

wobei der 'elektronische Faktor' $\bar{\Gamma} \bar{G}_{AS}$ von Gl.(5.1.19) gegeben ist.

LITERATURVERZEICHNIS.

- [1] G.Ertl: Critical Rev. Solid State Mater. Sci. 10, 349 (1983).
- [2] J.A.Barker, D.J.Auerbach: Surf. Sci. Reports 4, 1 (1985).
- [3] T.J.Chuang: Surf. Sci. Reports 3, 1 (1983).
- [4] G.Doyen: in 'Structure and Dynamics of Surfaces II',
Hrsg. W.Schommers and P.von Blanckenhagen, Springer Ser.
'Topics in current Physics', Band 43, (Springer, Berlin 1987) S.301.
- [5] M.A.Morris, M.Bowker, D.A.King: in 'Chemical Kinetics',
Hrsg. C.H.Bamford, C.F.H.Tipper, R.G.Compton
(Elsevier, New York 1984) S.1.
- [6] A.Messiah: 'Quantum Mechanics', Band II, Kap.18,
(Wiley, New York 1962).
- [7] T.F.O' Malley: Adv. At. Mol. Phys. 7, 223 (1971).
- [8] M.Born, J.R.Oppenheimer: Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [9] J.Harris, A.Liebsch: Phys. Rev. Letters 49, 341 (1982).
- [10] J.K.Nörskov: Phys. Rev. B26, 2875 (1982).
- [11] J.Harris, A.Liebsch: J. Phys. C25, 2275 (1982).
- [12] D.Drakova, G.Doyen, F. von Trentini: Phys. Rev. B32, 6399 (1985);
D.Drakova, G.Doyen, R.Hübner: J. Chem. Phys. (im Druck).
- [13] Y.Takada, W.Kohn: Phys. Rev. Letters 54, 470 (1985).
- [14] F.T.Smith: Phys. Rev. 179, 111 (1969).
- [15] J.C.Tully: in 'Dynamics of Molecular Collisions',
Hrsg. W.H.Miller (Plenum, New York 1976) Part B, S. 217.
- [16] H.Metiu, J.W.Gadzuk: J. Chem. Phys. 74, 2641 (1981).
- [17] B.Gumhalter, S.G.Davison: Phys. Rev. B30, 3179 (1984).
- [18] R.S.Barry: J. Chem. Phys. 27, 1288 (1957).
- [19] J.von Neumann, E.P.Wigner: Phys. Z. 30, 467 (1929).

- [20] H.A.Kramers: Physica 7, 284 (1940).
- [21] J.C.Tully: in 'Many – body Phenomena at Surfaces',
Hrsg. D.Langreth, H.Suhl (Academic, New York 1984) S. 377.
- [22] E.K.Grimmelmann, J.C.Tully, M.J.Cardillo:
J. Chem. Phys. 72, 1039 (1980).
- [23] J.D.Mc Clure: J. Chem. Phys. 57, 2823 (1972).
- [24] J.C.Tully: Surf. Sci. 111, 461 (1981).
- [25] W.Brenig: Z. Phys. B36, 81 (1979);
J.Böheim, W.Brenig: Z. Phys. B41, 243 (1981).
- [26] J.L.Beeby: J. Phys. C5, 3438 (1972); *ibid.* C5, 3457 (1972).
- [27] J.I.Kaplan, E.Drauglis: Surf. Sci. 36, 1 (1973).
- [28] R.Brako, D.M.Newns: Solid State Comm. 33, 713 (1980);
- [29] K.Schönhammer, O.Gunnarson:
in 'Many – body Phenomena at Surfaces',
Hrsg. D.Langreth, H.Suhl (Academic, New York 1984) S. 421.
- [30] K.L.Sebastian: Chem. Phys. Lett. 81, 14 (1981).
- [31] D.M.Newns: Surf. Sci. 154, 658 (1985).
- [32] V.Celli, D.Evans: in 'Dynamics of Gas – Surface Interactions',
Hrsg. G.Benedek, U.Valbusa, Springer Ser. 'Chem. Phys.',
Band 21, (Springer, Berlin 1982).
- [33] G.Doyen, D.Drakova: Surf. Sci. 178, 375 (1986);
G.Doyen, D.Drakova, E.Kopatzki, R.J.Behm:
J. Vac. Sci. Tech. A6, 327 (1988).
- [34] A.Amirav, M.J.Cardillo: Phys. Rev. Letters 57, 2299 (1986).
- [35] C.T.Rettner, F.Fabre, J.Kimman, D.J.Auerbach:
Phys. Rev. Letters 55, 1904 (1985).
- [36] D.M.Newns: Surf. Sci. 171, 600 (1986).
- [37] B.J.N.Persson, M.Persson: Solid State Comm. 36, 175 (1980).
- [38] G.P.Brivio, T.B.Grimley: Surf. Sci. 131, 475 (1983).

- [39] G.P.Brivio, T.B.Grimley: Surf. Sci. 161, L573 (1985);
G.P.Brivio: Phys. Rev. B35, 5975 (1987).
- [40] J.R.Taylor: 'Scattering Theory', (Wiley, New York 1972).
- [41] M.L.Golberger, K.M.Watson:
'Collision Theory', (Wiley, New York 1964).
- [42] Z.Kirson, R.G.Gerber, A.Nitzan, M.A.Ratner:
Surf. Sci. 137, 527 (1984).
- [43] J.Avery: 'Creation and Annihilation Operators'
Kap.2 (McGraw – Hill, New York 1976).
- [44] R.Schinke, R.B.Gerber: J. Chem. Phys. 82, 1567 (1985);
R.B.Gerber, A.T.Yinnon; Y.Shimoni, D.J.Kouri:
J. Chem. Phys. 73, 4397 (1980).
- [45] D.C.Clary: J. Chem. Phys. 78, 4915 (1983); *ibid.* 75, 2899 (1981);
Molec. Phys. 43, 469 (1981).
- [46] J.Stoer: 'Einführung in die Numerische Mathematik I',
4. Vorlage (Springer, Berlin 1983) S. 81.
- [47] G.Doyen: Phys. Rev. B22, 497 (1980).
- [48] P.W.Anderson: Phys. Rev. 124, 41 (1961).
- [49] D.M.Newns: Phys. Rev. 178, 1123 (1969).
- [50] P.M.Morse, H.Feshbach: 'Methods of Theoretical Physics',
(McGraw – Hill, New York 1953) Kap.4.
- [51] J.Misewich, C.N.Plum, G.Blyholder, P.L.Houston, R.P.Merril:
J. Chem. Phys. 78, 4245 (1983);
V.A.Apkarin, R.Hamers, P.L.Houston, J.Misewich, R.P.Merril:
in 'Proc. 17th Jerusalem Symp. on Quantum Chemistry and
Biochemistry on Dynamics on Surfaces' (Reidel, Dordrecht 1984).
- [52] A.H.Zacharias, M.M.T.Loy, P.A.Roland:
Phys. Rev. Letters 49, 1790 (1982).
- [53] J.K.Nørskov, B.I.Lundqvist: Surf. Sci. 89, 251 (1979).
- [54] N.Crisa`, G.Doyen, F. von Trentini: Surf. Sci. 162, 120 (1985).

- [55] G.P.Brivio, T.B.Grimley: J. Phys. C10, 2351 (1977).
- [56] T.T.Rantala, A.Rosen: Phys. Rev. B34, 837 (1986).
- [57] R.Ryberg: Surf. Sci. 114, 627 (1982); Phys. Rev. B32, 2671 (1985).
- [58] J.W.Moore: 'Physical Chemistry', Kap.4,
(Prentice Hall, Englewood Cliffs 1972) S.132.
- [59] M.Asscher, W.L.Guthrie, T.H.Lin, G.A.Somorai:
Phys. Rev. Letters 49, 76 (1982).
- [60] J.Misewich, H.Zacharias, M.M.T.Loy:
Phys. Rev. Letters 55, 1919 (1985).
- [61] J.Misewich, M.M.T.Loy: J. Chem. Phys. 84, 1939 (1986).
- [62] J.Kimman, C.T.Rettner, D.J.Auerbach, J.A.Barker, J.C.Tully:
Phys. Rev. Letters 57, 2053 (1986).
- [63] N.Crisa`, G.Doyen, R.Hübner: Surf. Sci. 187, 289 (1987).
- [64] H.H.Landolt, R.Börnstein: 'Zahlenwerte und Funktionen',
Band 1: Molekeln II (Springer, Berlin 1951) S. 509.
- [65] H.Hoinkes: Rev. Modern Phys. 52, 933 (1980).
- [66] J.W.Gadzuk, S.Holloway: Phys. Rev. B33, 4298 (1986).
- [67] G.Doyen: Surf. Sci. 59, 461 (1976).
- [68] W.M.Huo: J. Chem. Phys. 45, 1554 (1966).
- [69] D.Drakova, G.Doyen: Surf. Sci. (eingereicht).
- [70] N.Crisa`, G.Doyen: Surf. Sci. 189, 984 (1987).
- [71] N.Crisa`, G.Doyen, D.Drakova: J. Elec. Spectr. 45, 227 (1987).
- [72] J.F.Annett, P.M.Echenique: Phys. Rev. B36, 8986 (1987).
- [73] G.Doyen, T.B.Grimley: Surf. Sci. 91, 51 (1980);
G.Doyen: Surf. Sci. 89, 238 (1979).
- [74] G.Doyen: Habilitationsschrift, Universität München (1981).

STICHWORTVERZEICHNIS

adiabatische

Darstellung, 11

Kopplung, 57

Potentialflächen, 12,87,102,108

Adorbitalenergie, 55,76,104

Aktivierungsenergie, 73,80,113

Anderson – Newns – Modell, 48,87,105

asymptotische Zustände, 20,22,33,99,125

Austauschintegrale, 98

Bandbreite, 55

Bandstrukturechnungen, 98

Besetzungszahloperator, 48,96,120

Beugung, 7

Bildkraft, 97

Boltzmannverteilung, 46

Born – Oppenheimer

Näherung, 11

Wellenfunktionen, 31,99,125

Bornsche

Näherung, 26

Reihe, 26

branch ratios (siehe Verzweigungsquotienten)

Bosonen, 28,49,63,121

Caleytransformation, 25

Cauchyscher Hauptwert des Integrals, 51

Chemisorptionsminimum, 63,87,104

CO – Molekül, 49,61,75

CO/Cu(100) – Wechselwirkung, 102

Coulombintegrale, 98

d – Elektronen, 97

Debye Frequenz, 134

Deformationsresonanz, 117,125,135

diabatische Potentialflächen, 14
 direkt – inelastische Streuung, 77,91,112,131
 Doyensches Modell, 95
 Dysongleichung, 24,50
 DWBA, 31

 elastische Streuung, 77,109
 Elektron – Loch Paare, 7,19,27,58,75,107,127,138
 Elektronenabstoßung, 97
 elektronischer Faktor, 56,101,129,161
 Eindringfaktor, 130
 Einheitszelle, 68
 Energieerhaltung, 33,66,109,119,132
 Entwicklungsoperator, 20
 Erzeugungsoperatoren, 28,34,48,96,120,127

 Ferminiveau, 63,104
 Fermionen, 34,48,96
 Flugzeit – Experimente, 72
 Fluoreszenz, 61
 Franck – Condon Faktoren, 130

 Gas – Phononen Wechselwirkung, 120
 Gedächtnis – Effekt, 75
 'gettering', 21
 Greensoperator bzw.
 Greensfunktion, 24,38,59,131,155
 (Adsorbats)greensfunktion, 50,55,99

 'hard – wall' – Potential, 88
 'harpooning', 64
 Haftwahrscheinlichkeit, 77,91,109,139
 Hartree – Fock
 Lösung, 105
 Näherung, 33,37,98
 Wellenfunktionen, 35,100
 Heitlergleichungen, 26,58
 Hermitpolynome, 32

Hilberttransformierte, 51

Informationstheorie, 16

Interferenzphänomene, 112

intramolekulare Schwingung, 27,49,63,108

Kastenpotential, 88

Kern – Kern – Repulsion, 97

Kernwellenfunktionen, 31,43,63,126

klassische

 Theorien, 17

 Umkehrpunkt, 47,71,105

Kopplungsstärke, 52,63,85,107

Korrelationseffekte, 95

K – Matrix, 25,58,65,157

Kramers Theorie, 16

Langevin – Gleichung, 17

Lippmann – Schwinger – Gleichung, 24,50,124,161

Masseneffekt, 93

Molekularstrahlen, 61,72

Mölleroperatoren, 22

Morsepotential, 76,88,133

nicht – adiabatische

 Übergänge, 11,19,33,42,60,70,108,127,160

 Wechselwirkungen, 11

NO – Molekül, 61,72

Oszillatorwellenfunktion, 32,63

Partitionstechniken, 18,117

Pfadintegral – Formulierungen, 18

Phononen, 7,17,27,118,136

Phononenkopplung, 127,135

Phononfrequenz, 127

phononische Quantenzahl, 120

Phononmode, 131
 Photonen, 7
 Physisorptionsminimum, 104
 Plasmonen, 7
 Polarisierbarkeit, 77
 Potentialflächen (allgemein), 12,27,32

 Quantum Sudden Approximation, 38

 Ramsauer – Townsend – Resonanz, 89
 Reaktionsmatrix (siehe K – Matrix)
 Regenbogeneffekt, 7
 Relaxationswahrscheinlichkeit, 64
 Rotationen, 82

 Schrödingergleichung, 9,43
 (zeitabhängige), 19
 Selbstenergie, 41,51,100,131,155
 selbstkonsistente Rechnungen, 97,107,123
 semiklassische Theorien, 17
 Slaterdeterminante, 32,96,125
 Sommerfeld Modell, 97
 sp – Elektronen, 75,97
 Spektralverteilung, 53,137
 Spineffekte, 48,96,127
 Spline – Interpolation, 43,71,76,90,102
 S – Matrix, 33,52,59,99,157
 statisches Potential, 27,44,63,76,88,102,127
 statistische Beschreibungen, 16
 Sticking (siehe Haftwahrscheinlichkeit)
 Streckfrequenz, 49,55,63,76,107,126,133
 Streu –
 Operator, 22
 Randbedingungen, 24
 Zustände, 20,23,59
 Stufenfunktion, 57
 Substrattemperatur, 75,79,109,132

Temperaturabhängigkeit, 74,80
Theorie des Übergangszustandes, 15
T – Matrix, 25,33,50,65,99,120,157
Trajektorien – Näherungen, 17,86
Translations – Vibrations – Kopplung, 141
Transmissionsproblem, 17,72
'trapping – desorption' – Prozess, 75
Tunneleffekte, 104

Übergangs –
 Operator, 24,34,99,128
 Rate, 45,71,84,119
 Wahrscheinlichkeit, 34,70,78,91,111,138
Unitaritätsbedingung, 60,153

Van der Waals – Potential, 77,88
verallgemeinerte Eigenvektoren, 40
Vernichtungsoperatoren, 28,34,96,120,127
verschobene Phononen, 122
Verzweigungsquotienten, 46,70,79,111,138
Vibrations –

 Anregung, 72,112
 Lebensdauer, 66,84
 Relaxation, 61,68,140
Vielphononenprozesse, 75,138
Vielteilchen –
 Greensfunktion, 41,100
 Potential, 120
 Wellenfunktionen, 20,33,99,125

Wellenpacket, 68,158
Winkelverteilung, 75,81,113,144

zeitunabhängige Streutheorie, 23
Zustandsdichte
 elektronische, 52,129
 phononische, 133
Zustandsfaktor, 41,100
zweite Quantisierung, 48,95

LEBENS LAUF

17. Februar 1958 : In Mailand (Italien) geboren.
- Okt. 1964 – Juni 1969 : Grundschule in Mailand.
- Okt. 1969 – Juni 1977 : Besuch des 'Istituto Tecnico Industriale Statale – G.Feltrinelli' in Mailand.
- Juli 1977 : Abitur.
- Okt. 1977 – Juli 1982 : Physikstudium an der 'Universita` degli Studi di Milano'.
- September 1982 : Diplom.
- Nov. 1982 – Dez. 1983 : Wehrdienst.
- Jan. 1984 – Nov. 1984 : Wissenschaftliche Hilfskraft am 'Dipartimento di Fisica – Universita` degli Studi di Milano'.
- Januar 1985 : Beginn der Arbeit zu einer Dissertation am Physikalisch – Chemischen Institut der Ludwig – Maximilians – Universität München

